

中图分类号: TE832

单位代码: 10425

学 号: Z21140092



中國石油大學

硕士学位论文

Master Degree Thesis of China University of Petroleum
(专业学位)

储层岩石中甲烷水合物形成机制的分子模拟研究

Molecular Modeling of Methane Hydrate Formation

Mechanisms in Reservoir Rocks

学科专业: 材料与化工

研究方向: 材料基因工程

作者姓名: 吕笑焱

指导教师: 张 军 教授

二〇二四年五月

Molecular Modeling of Methane Hydrate Formation Mechanisms in Reservoir Rocks

A Thesis Submitted for the Professional Degree of Master

Candidate: Xiaoyan Lv

Supervisor: Prof. Jun Zhang

College of Materials Science and Engineering

China University of Petroleum (East China)

学位论文答辩委员会

答辩时间	2024 年 5 月 21 日		
答辩地点	古镇口校区综合楼 206A-206B 教室		
答辩委员会组成			
组成	姓名	职称	工作单位
主席	鲁效庆	教授	中国石油大学（华东）
委员	陈守刚	教授	中国海洋大学
	田健	教授	山东科技大学
	匙玉华	副教授	中国石油大学（华东）
	李春玲	副教授	中国石油大学（华东）

摘 要

海底水合物储层中对水合物的准确评估及有效开采对能源研究十分关键。水合物储层中饱和度普遍不超过 50%，且海底沉积物孔隙度较高，其中还存在大量水分子并未完全转化为水合物。鉴于水合物在储层中的赋存状态对其评估和开采至关重要，因此本研究针对水合物在海底沉积物孔隙中的形成、分布及其对储层力学性质影响进行探讨。

首先，探究亲/疏水性 SiO_2 对水合物形成的影响。结果表明，在孔隙外侧施加高压，甲烷可以渗入孔隙内，并在孔隙前端形成气液界面，随后水合物在该界面周围开始成核，并向孔壁生长。在亲水性 SiO_2 孔隙中，形成一层薄且坚韧的水膜，是防止甲烷进一步侵入亲水性孔隙内侧的关键结构。疏水性 SiO_2 孔隙中形成了厚且稳定性较低的 CH_4 膜，在高压驱动下，甲烷能够突破气膜进入疏水性孔隙内部。

其次，探究蒙脱石对水合物形成的影响，在蒙脱石孔隙中，蒙脱石具备负电性，能够在表面吸引钠离子形成 Stern 层，多余 Na^+ 吸引 Cl^- 形成 diffuse 层，二者称为双电层。双电层结构的存在导致蒙脱石与水合物之间的空隙超过甲烷直径。但盐离子通过水化反应束缚周围水分子，阻碍甲烷渗入孔隙内侧。为探究海底水合物的形成形貌，向蒙脱石体系中引入 3.5wt% 的盐离子，体系中盐浓度增加，使双电层对水分子的束缚作用增加，加剧了对甲烷的阻碍作用。

最后，由于排盐效应，使局部盐离子浓度发生改变，探究高浓度/正常浓度盐离子-蒙脱石对水合物形成的影响。由于盐离子的存在，水合物无法生长至蒙脱石表面。相比于高浓度盐离子体系，正常盐离子浓度体系蒙脱石表面形成的双电层结构 Stern 层基本不变，而 diffuse 层变薄。其中盐离子在体系中共有三种分布形式：①溶解于自由水形成盐溶液；②部分盐离子未及时扩散，被生长的水合物包裹。③在蒙脱石表面形成双电层。

本文研究为深入了解不同润湿性及不同固体介质类型的水合物储层中不饱和水合物的存在和分布情况提供了理论指导，同时为水合物的预测、勘探、开采行业提供一定的基础理论指导。

关键词：水合物；水膜； CH_4 膜；传质

Abstract

Accurate assessment and effective exploitation of hydrates in seafloor hydrate reservoirs are critical to energy research. The saturation degree in hydrate reservoirs generally does not exceed 50%, and the seafloor sediments are highly porous, in which a large number of water molecules have not been completely converted into hydrates. Given that the state of hydrates in reservoirs is crucial for their assessment and exploitation, this study explores the formation and distribution of hydrates in seafloor sediment pores and their influence on reservoir mechanical properties.

First, the effect of hydrophilic/hydrophobic SiO_2 on hydrate formation is explored. The results show that by applying high pressure to the outside of the pore space, methane can penetrate into the pore space and form a gas-liquid interface at the front end of the pore space, and then the hydrate starts to nucleate around the interface and grows toward the pore wall. In the hydrophilic SiO_2 pores, the formation of a thin and tough water film is a key structure that prevents further intrusion of methane into the inner part of the hydrophilic pores. A thick and less stable CH_4 film was formed in the hydrophobic SiO_2 pores, and methane was able to break through the gas film to enter the interior of the hydrophobic pores when driven by high pressure.

Secondly, to explore the influence of montmorillonite on hydrate formation, in the montmorillonite pores, montmorillonite possesses negative electronegativity, which is able to attract sodium ions to form a Stern layer on the surface, and the excess Na^+ attracts Cl^- to form a diffuse layer, which is called a double electric layer. The existence of the double electric layer structure leads to the gap between montmorillonite and hydrate more than the diameter of methane. However, salt ions bind the surrounding water molecules through hydration reactions, preventing methane from penetrating into the inner part of the pores. In order to investigate the formation morphology of seafloor hydrates, 3.5 wt% salt ions were introduced into the montmorillonite system, and the increase in salt concentration in the system increased the binding effect of the bilayer on water molecules, which exacerbated the hindering effect on methane.

Finally, the effect of high/normal concentration of salt ions-montmorillonite on hydrate formation was explored due to the salt exclusion effect, which changes the local salt ion

concentration. Due to the presence of salt ions, the hydrate cannot grow to the surface of montmorillonite. Compared to the high salt ion concentration system, the Stern layer of the bilayer structure formed on the surface of montmorillonite in the normal salt ion concentration system is basically unchanged, while the diffuse layer becomes thinner. There are three distribution forms of salt ions in the system: (i) dissolved in free water to form a salt solution; (ii) part of the salt ions did not diffuse in time and were wrapped by the growing hydrate. (iii) Formation of double electric layer on the surface of montmorillonite.

The study in this paper provides theoretical guidance for a deeper understanding of the existence and distribution of unsaturated hydrates in hydrate reservoirs with different wettability and different solid medium types, and also provides some basic theoretical guidance for the hydrate prediction, exploration, and exploitation industries.

Key words: Hydrate; Water film; CH₄ film; Mass transfer

目录

摘 要.....	i
Abstract	ii
第 1 章 绪论.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.1.1 海洋合物分布情况.....	1
1.1.2 海洋水合物勘探及开采过程中存在问题.....	3
1.2 国内外研究现状.....	5
1.3 研究方法和内容.....	10
1.3.1 研究方法.....	10
1.3.2 研究内容.....	14
1.4 研究意义.....	15
第 2 章 砂岩孔隙中甲烷水合物的形成机制.....	16
2.1 模拟设置.....	16
2.2 水合物成核位置和生长方向.....	19
2.3 砂岩孔隙表面影响水合物的微观赋存状态.....	21
2.4 本章小结.....	30
第 3 章 蒙脱石孔隙中甲烷水合物的形成机制.....	32
3.1 模拟设置.....	34
3.2 蒙脱石孔隙表面影响水合物的微观赋存状态.....	35
3.3 本章小结.....	42
第 4 章 盐离子对蒙脱石表面甲烷水合物的影响机制.....	44
4.1 模拟设置.....	45
4.2 蒙脱石表面盐离子分布影响水合物的微观赋存状态.....	48
4.2.1 高浓度盐离子蒙脱石孔隙中水合物赋存形式.....	51
4.2.2 正常盐离子浓度蒙脱石孔隙中水合物生长情况.....	53
4.3 本章小结.....	54
第 5 章 结论与展望.....	55
参考文献.....	57

攻读硕士学位期间取得的学术成果	69
致 谢	70

第 1 章 绪论

1.1 研究背景

人类文明的进步与能源的演变密切相关，每一次提供能源的转变都大大地推动了人类社会的发展，如木材到煤炭，石油到天然气。尤其是自 20 世纪 70 年代以来，现代工业和社会生活的核心能源为石油和天然气，而石油和天然气的总产量对影响经济快速发展的趋势日益明显，然而，这些常规能源的使用伴随着二氧化碳和其他有害气体的排放，使得能源安全形势极为严峻，对地球环境造成了严重影响，并对全人类健康构成威胁。

能源短缺和供给安全问题已经成为制约各国可持续发展的重要因素，随着全球对环保和可持续发展的日益重视，能源战略的迫切任务就是寻找污染小、效率高的能源。天然气，以甲烷为主要成分，其燃烧产物主要为水和二氧化碳，无固态残渣，被视为更环保的能源选择。在这种背景下，探索 and 开发新型清洁能源资源，如天然气水合物，成为了全球能源研究的重要方向。

1.1.1 海洋合物分布情况

天然气水合物，通称“可燃冰”，是在一定温度和压力条件下生成的类冰物质，其结构独特，即为水分子构成有序笼状结构将甲烷等气体分子包裹其中^[1,2]。以天然气水合物为例，天然气水合物的能量密度极高，1 单位体积的可燃冰分解可放出 160 至 170 单位体积的甲烷，是传统天然气的 2 到 5 倍，煤的 10 倍^[3]。与此同时，天然气水合物普遍存在于地球的永久冻土层和海底沉积物中^[4]，其全球储量估计达 2×10^{16} 立方米，碳当量是现有其他化石燃料总量的两倍，如图 1-1 所示。近期研究人员指出，全球约 97% 的水合物储存于海洋沉积物中，3% 位于陆地冻土区。这一发现突显了海底水合物作为未来能源的巨大潜力，预示着其在清洁能源领域的重要地位。

除此之外，墨西哥、美国、韩国和日本等国家已在天然气水合物勘探与开发领域取得显著成就^[5-10]。特别是，2008 年美国海洋能源管理局（BOEM）的评估结果表明，仅在墨西哥湾北部的天然气水合物资源就十分巨大，平均估计可达 607 立方千米（约 21,444 万亿立方英尺），而砂岩储层中的估计约为 190 立方千米（约 6710 万亿立方英尺）。这表明砂岩储层可能包含接近总资源量三分之一的天然气水合物。2009 年 5 月，美国在墨

西哥湾进行的天然气水合物联合工业项目中探测到具有高饱和度的水合物砂层^[11]，这一发现强力支持了墨西哥湾砂层资源的重要性。进一步地，2007年美国地质调查局在阿拉斯加北坡的艾尔伯特山进行地层测试井钻探，从测井数据中观察到水合物储层中的饱和度高达 60%至 75%，这也说明了该地区水合物资源的潜在价值^[12]。

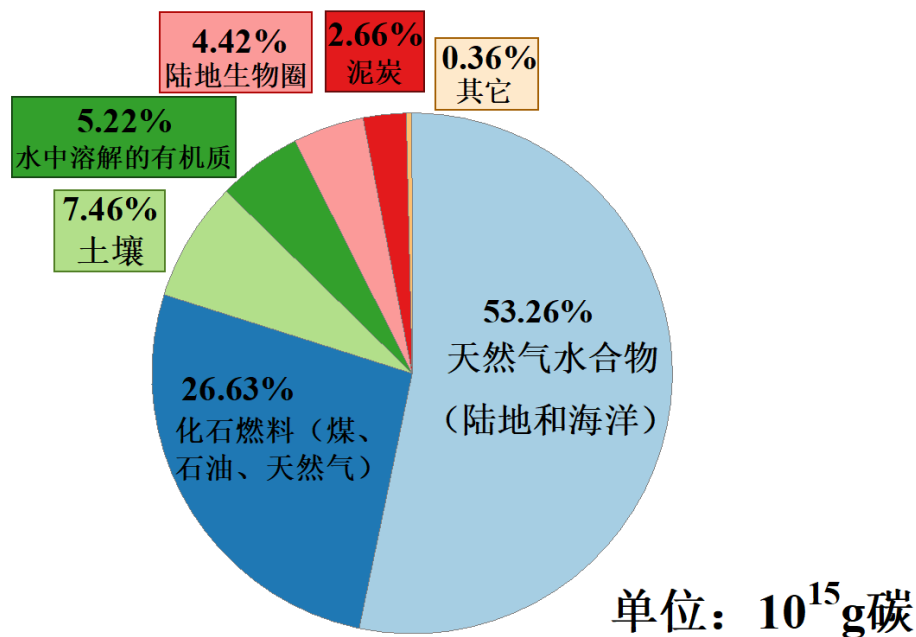


图 1-1 全球范围内碳当量分布^[13]

Figure 1-1 Carbon equivalent distribution on a global scale^[15]

日本在 2003 年 12 月对其多个海域，包括南海海槽、富山海槽、日本海东部边缘、Choshi 陆架山以及种子岛东—日向—纳达等地区，开展了对天然气水合物的饱和度评估，发现这些区域的饱和度大约为 50%左右。此外，中国在天然气水合物的勘探和开发上也取得了重要进展，尤其是在南海神狐海域^[14]。在该海域进行的成功钻探和试采活动显示，从海底 203 到 277 米深的试采层位实现了连续 60 天以上的气体产出，最高日产气量达到 3.5 万立方米，总累计产气量为 3.09×10^5 立方米。这些试采活动不仅证明了该海域的产气量的稳定性，而且据检测其开采的甲烷含量最高可达 99.5%，成功达到了预定的开采目标。2020 年试采在海底下 237-304 米地层^[15]，连续一个月试采，评价日产气 2.87 万立方米/天。这些成果不仅体现了技术进步，还标志着中国在可燃冰开发领域迈出了重要一步。以上结果表明了天然气水合物作为一种潜在能源的巨大价值且广泛分布于海洋沉积物孔隙中。

1.1.2 海洋水合物勘探及开采过程中存在问题

尽管天然气水合物开采前景广阔，但其勘探与开采方面仍然面临众多挑战。勘探领域依赖于测井^[16, 17]、二维^[18, 19]和三维地震^[20, 21]等地球物理技术来识别天然气水合物，其中地震剖面上的似海底反射（BSRs）^[22]和稳定带内的强振幅反射是识别天然气水合物赋存的关键识别指标。与此同时，中国在孔隙充填型水合物的地震调查解释、测井评价、岩石物理模型及成藏系统研究方面已取得成熟进展。然而，实际钻探实践表明，即使在没有 BSR 指示的区域也可能发现天然气水合物，说明仅依赖 BSR 来预测水合物储层可能是不充分的。这尤其适用于地质条件复杂的区域，其中可能存在天然气水合物、游离气和水三相共存的情形。这种复杂性要求更深入地探究孔隙内水合物与游离气的赋存关系，以便更准确地评估和开发这些资源。对此，综合运用多种地球物理和地质研究方法至关重要，以确保能够有效识别和利用这一潜在的能源资源。

在水合物资源进入工业级开采的背景下，探究水合物稳定带内水合物与游离态气体之间的相互作用显得格外关键。在美国俄勒冈州的 Hydrate Ridge 地区，研究人员发现了水合物和气体的共存现象^[23]。他们通过加热分解水合物进行的实验发现，尽管水生成量保持稳定，但甲烷产量却明显上升，并达到高峰，这一现象可能与甲烷气体的释放直接相关。通过实验室水合物的形成及分解实验表明：在温度和孔隙压力稳定的条件下，多达 26% 的水合物、约 12% 的游离气与 62% 的水共存，即使满足水-水合物两相共存稳定性条件，也并非所有的甲烷气体和水都形成水合物。此外水合物与游离气的赋存关系还影响电信号、渗透性及机械强度。

（1）水合物的赋存形式影响水合物饱和度估算

在天然气水合物饱和度的估计中，电阻率技术虽常用^[24, 25]但有其局限，尤其是在区分水合物与游离气方面不够精确，因为二者在电阻率上都显示为高值。基于电阻率的水合物饱和度测定方法无法区分气体和水合物。水合物稳定带（GHSZ）内部孔隙空间中所有电阻材料通常被解释为水合物^[26, 27]，例如，来自日本近海钻探的案例揭示了利用电阻率和声波法得到的水合物饱和度有大约 50% 的偏差^[28]，这种差异很可能源于游离气的存在。因此，在依赖电阻率数据来评估水合物饱和度时，因此，基于电阻率数据进行水合物饱和度估算存在不确定性，需要对预测的饱和度数据进行修正。

（2）水合物的赋存形式影响水合物储层渗透性

水合物在沉积物孔隙中的固相存在显著地改变了沉积物的孔隙结构,从而影响储层的渗透性^[29-32]。沉积物的渗透率是评估天然气水合物储层开发潜力的关键指标之一,对于优化开采流程至关重要。这是因为渗透率直接关系到储层中流体的流动能力^[33, 34],进而决定了开采过程中的压力响应和产气效率。具体来说,在水合物形成时,占据孔隙流体相的空间会减少^[35-37],导致沉积物的渗透率下降。因此,开采过程中储层渗透率的准确预测对于制定有效的生产策略、预测产气量和确保经济有效的资源开发至关重要。这需要借助高级的地质模型和模拟技术来评估水合物形成和分解对储层渗透性的具体影响,以及这些变化如何在不同开采条件下影响气体产出。因此,深入研究水合物储层的物理和化学特性,以及这些特性在开采过程中如何变化,对于确保天然气水合物资源的有效和可持续开发至关重要。注入抑制剂法是传统水合物开采方法之一^[38-40],是改变水合物稳定存在的平衡条件,通过在井口附近注入甲醇^[41, 42]、乙二醇^[43, 44]和二甘醇^[45, 46]等化学试剂,破坏天然气水合物的相平衡使水合物分解出天然气,其中水合物藏内孔隙渗透率高是注入抑制剂法的优势所在,但是由于水合物分解消耗的热量较多,局部地层温度下降将导致在生成水合物,使孔隙的渗透率下降,这将阻碍向天然气水合物储层内部区域注入抑制剂。

(3) 水合物的赋存形式影响水合物储层力学强度

研究表明天然气水合物在储层中以多种形态存在,包括填充、胶结、支撑和覆盖等^[47, 48],这些形态直接影响水合物储层的力学强度。Darvish 等研究人员指出^[49],在开采天然气水合物时,水合物分解引发的一系列地质和工程问题是因为储层平衡状态的破坏。水合物分解产生大量 CH_4 和水,导致沉积物内的粒度成分、孔隙结构、盐分含量等发生变化,降低水合物饱和度,增加孔隙气压力和孔隙水压力,从而降低地层的有效应力和储层的力学稳定性,可能触发海底滑坡^[50-52]、钻井套管变形^[53-56]、钻井平台失稳^[57-59]等灾害。在开采过程中,由于孔隙渗流通道の変化,储层变形影响了流体渗流过程和储层稳定性,这些变化进一步影响气水两相的渗流特性^[60-62],从而影响开采效率。因此,了解降压开采过程中储层渗透特性和力学特性的动态变化,研究水合物饱和度降低和有效应力变化对储层力学和渗透特性的影响机制,对于评估储层稳定性、确保天然气水合物的安全和高效开采至关重要。这要求进行综合的地质、地球物理及工程技术研究,确保能

够有效应对开采过程中可能出现的问题，实现资源的可持续开发。

由于微孔中的水合物成核和生长过程以及游离气的迁移发生在微观尺度上，常规实验很难描述这些孔隙中水合物及游离气的存在状态。因此，与孔隙中水合物/游离气有关的许多关键信息仍然未知。例如，在天然气水合物储层的初始形成阶段，游离的甲烷气体会渗入沉积物孔隙的前半部分并与水相接触，形成气液界面^[63-65]，因此了解水合物从哪里开始成核以及形成的核是否会生长到孔隙壁，这对形成的水合物是否会影响后续游离气的赋存关系非常重要。一方面，如果水合物无法生长至孔隙壁，在水合物与固体壁之间存在气/液膜，则需要对用于评估天然气水合物饱和度的测量电阻率和介电常数进行修正。另一方面，水合物与孔隙壁存在的气/液膜可能允许游离的甲烷继续渗入孔隙内部区域，从而将更多的水转化为水合物。然而，由于上述关键信息涉及水合物的微观成核过程以及水合物与孔壁之间的分子构型状态，很难对其进行研究，因此人们对其的了解也仍然较少。总之，要实现天然气水合物储层的准确评估和有效开采，有必要了解沉积孔隙中水合物的微观形态、分布和饱和度及与游离气的赋存关系。

1.2 国内外研究现状

近年来，计算技术的飞速发展极大地推动了分子层面上的科学研究^[66-68]，尤其在天然气水合物的成核过程研究中^[69-73]。研究人员现在能够运用分子模拟方法，在分子水平上，研究水合物的成核过程揭示了它受多种因素影响，其中包括温度、压力^[74]、气体来源^[75]、流体动力学、储层特性和淡水条件。具体到气体来源、储层特性及流体的移动，这些要素都密切依赖于沉积物的表面特性。这种关联强调了理解沉积物表面特性在水合物形成中的关键性。

因此沉积物表面性质对于水合物的形成和分布具有重要的控制作用，其决定天然气水合物的成藏特征。在后续对于水合物成核生长的研究中，研究人员考虑了各种固体表面性质对水合物形成的影响。研究人员通过实验和模拟方法研究了固体沉积物表面性质对天然气水合物形成的影响并提出了不同的机制，然而结论却具有争议性。

（1）固体表面的存在促进水合物形成并提出结构诱导假说

沉积物的表面性质对水合物的形成和分布起着关键性作用，直接影响天然气水合物的成藏特征。在研究水合物成核和生长过程中，研究人员已经广泛考虑了固体表面性质如疏水性或亲水性、粒度大小、表面粗糙度等因素对水合物形成的影响。例如，一些研

究表明,粗糙性不同或具有特定润湿性的表面可能促进水合物的成核,而平滑的表面可能降低成核速率。实验方法可能包括在控制的实验室条件下观察不同类型的沉积物与天然气相互作用,而模拟方法则可能包括使用分子动力学模拟来研究分子在不同表面上的吸附和聚集行为。尽管如此,关于固体表面性质如何具体影响水合物形成的机制仍存在较大争议。不同研究的结果有时相互矛盾。一部分研究人员认为固体表面促进了天然气水合物形成;

在 2019 年 Filarsky 等人^[76]通过改善实验装置用硅烷化进行改性的硅微珠,通过氧单硫酸处理,实验结果表明可显著观测到固体界面的存在影响了天然气水合物的形成和甲烷分子的吸收量,其考虑毛管力效应的影响发现疏水性固体界面促进天然气水合物形成。在 2022 年 Wang 等人的研究中^[77],探讨了二氧化硅颗粒如何通过静电效应促进天然气水合物的形成。这项研究发现,二氧化硅纳米颗粒的表面在水解作用下带有正电荷,这一特性在库仑力作用下吸引表面活性剂电离出的阳离子活性基团聚集于颗粒表面。随后,甲烷分子通过非极性相互作用在这些阳离子活性基团周围形成疏水环境,从而促进水合物的形成。这种机制揭示了表面电荷和静电相互作用如何在微观层面上影响和促进水合物的成核过程。甲烷分子在带电的二氧化硅颗粒表面形成的聚集区域,为水合物的成核提供了一个局部的疏水环境,这一环境显著降低了水合物形成的能量障碍。

Wang 等人^[78]在 2015 年的研究中,通过实验探究了疏水颗粒对天然气水合物形成的促进作用,特别是在动力学上的影响。他们研究了三种不同的疏水材料:疏水砂、微米级特氟龙和纳米级疏水硅粉。砂粒的疏水性是通过使用十八烷基三氯硅烷(OTS)处理其表面来实现的。他们发现,随着水接触角(θ)的增加,即表面疏水性增强,水合物形成的诱导时间显著缩短。这一现象可能是由于疏水表面促使附近的水分子趋向于采取类似水合物结构的排列,从而降低了水合物形成的能量壁垒。在疏水表面上,水分子间的相互作用不如在亲水表面上稳定,这可能导致水分子更容易重排,形成水合物结构。此外,疏水表面也可能促进天然气分子在颗粒表面的吸附,增加天然气与水接触的机会,从而加速水合物的形成过程。在 2017 年 Nguyen 等人^[79]通过实验和模拟相结合的方法在疏水固体界面促进天然气水合物形成进行补充验证。通过模拟结果表明,疏水固体界面上存在气体富集区域,而亲水固体界面上存在气体消耗区域。并且基于有序参数对疏水固体界面附近水结构的分析也表明,水分子倾向于在疏水固体表面附近局部结构化,而

在亲水固体表面附近变得较无序。通过实验结果表明，天然气水合物在疏水性固体界面上优先形成。模拟与实验结果的协同结合指出，疏水性固体界面上气体大量存在促进天然气水合物形成的关键。实验研究揭示了疏水性固体表面上天然气水合物的优先形成。这种现象可以由疏水性表面上的特殊水分子排列和气体分子的聚集来解释。疏水性表面促进了气体分子在界面附近的积聚，为水合物的成核提供了一个更有利的微环境。与此同时，在疏水性表面上，气体分子的富集降低了水合物形成的能量障碍，因此，这些表面为了水合物成核的提供成核位点。模拟研究进一步验证了这一点，这种相互作用的变化降低了水合物形成的动力学障碍，加速了成核过程。在同年 He 等人^[80]通过分子模拟方法研究 CH_4 分别由二氧化硅和石墨表面之间的气/水两相系统形成天然气水合物，观察天然气水合物在疏水性固体界面和亲水性固体界面上形成情况，以此来分析固体界面对于天然气水合物的影响，根据模拟结果可得出结论固体界面的存在是促进天然气水合物的形成，在亲水性固体界面上在成核之前，二氧化硅表面附近的 CH_4 略低于系统中的平均摩尔浓度，且水合物成核不是从二氧化硅表面开始的，在体相中成核后，向纳米气泡方向进行生长。二氧化硅表面的硅醇基团（ Si-OH ）与水分子间形成的强氢键是促进天然气水合物形成的关键机制之一。这些氢键不仅稳定了表面吸附的水分子，而且可能促进了初始水合物结构的形成和稳定，为 CH_4 提供了一个有利的成核环境来进一步参与水合物的形成过程。在疏水性固体界面上，局部气体浓度较高，天然气水合物仅在气/水界面成核，界面上的水合物固体将水相与气相隔离开来，疏水石墨表面可以吸附 CH_4 分子形成气相。向溶液中添加疏水性粒子可以促进气体分子进入水相，并增加气/水接触面积。水分子在固体界面附近高度有序化显著地缩短了水合物的形成诱导时间。特别是在石墨表面，冰状水分子的有序排列为天然气水合物的形成创造了有利条件。因此，这说明固体界面的存在对于促进天然气水合物的形成起到了关键作用。

在 2018 年 Guo 等人^[81]提出固体颗粒的表面疏水性在天然气水合物成核中起着至关重要的作用，并且发现疏水表面会促进水合物成核过程，作者研究了疏水性颗粒对天然气水合物成核过程的作用^[82]。实验结果表明，疏水性的石墨和二氧化硅颗粒均能够促进天然气水合物的成核过程，而与之对比，亲水性的二氧化硅颗粒并不具备促进甲烷水合物成核的能力。与此同时，作者还通过原子力显微镜实验发现，甲烷纳米气泡在疏水性热解性石墨表面形成，而在亲水性云母表面难以形成。这些发现强调了界面性质在水合物成核中的重要作用，尤其是疏水性颗粒在促进此过程中的关键影响。

这些发现不仅深化了我们对水合物形成机制的理解，而且可能对设计更有效的水合物储存和运输系统提供指导。以上主要提出机制是结构诱导假说机制，即固体界面影响水分子的结构，使水分子结构在固体界面附件变成双层水结构，所谓双层水是类似于水合物结构。双层水由两个重叠的水单层组成，每个水单层包含五边形、六边形和八角形环，表面吸附的甲烷分子被截留在双层八角环中促进天然气水合物的形成，其示意图如 1-2 所示。

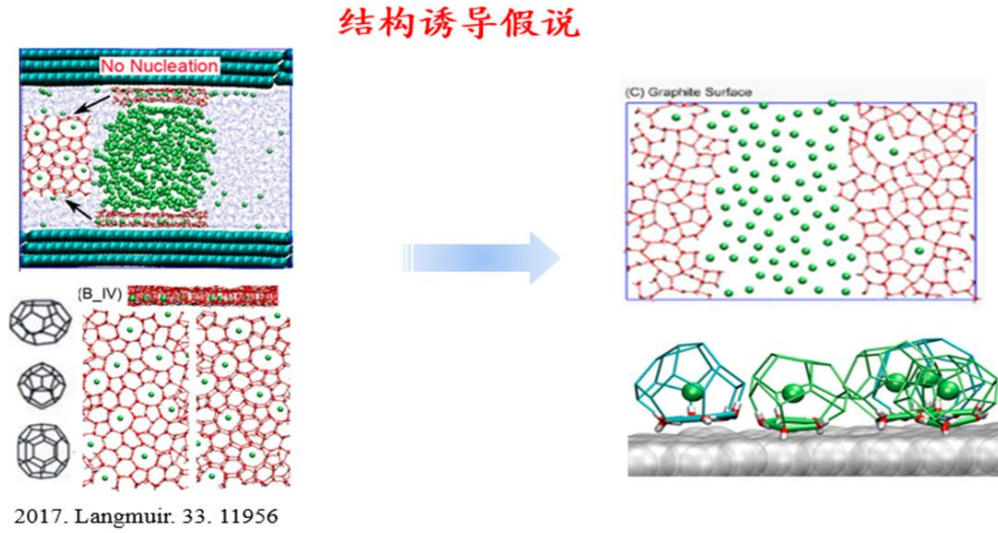


图 1-2 结构诱导假说机制示意图

Figure 1-2 Schematic diagram of the mechanism of the structure-induced hypothesis

(2) 固体表面的存在抑制水合物形成并提出稳定气泡假说

部分研究人员认为固体表面抑制了天然气水合物形成，在 2015 年 Wang 等人通过将固体表面改变成疏水性表面观察天然水水合物的成核生长情况，通过和空白对照组发现当疏水性表面存在时将抑制天然气水合物的成核和生长。

在 2019 年 McElligott 等人^[83]研究亲水性/疏水性石墨烯纳米片对天然气水合物的影响，石墨烯纳米片添加先前已被证明可以增强甲烷水合物和其他水合物的系统生产。但在改性之后石墨烯纳米片影响效果发生了变化。在 0.5 ppm 左右的低浓度下，疏水性石墨烯纳米片小规模的团聚限制了天然气水合物的生长速率，在 10 ppm 左右的高浓度下，由于大规模团聚导致性能下降以此抑制天然气水合物的成核生长。在 2020 年 Min 等人^[84]通过分子模拟二氧化硅颗粒对水合物影响，模拟结果表明虽然水合物没有在固体界面上结晶，但存在一种趋势在二氧化硅颗粒存在的情况下，水合物成核更倾向于发生在水相的一侧。在二氧化硅颗粒存在下形成低自由能的孔隙，与没有二氧化硅颗粒存在时结

果相反。并且随着二氧化硅颗粒不断添加，天然气水合物成核的驱动力降低。因为二氧化硅颗粒阻止了甲烷分子扩散到水相中，导致诱导时间的延长并抑制了天然气水合物的生长。在 2022 年 He 等人^[85]通过采样分子动力学模拟的方法以探索在高岭石 Janus 表面对天然气水合物的形成的影响，是从水序参数、水相中甲烷分子的浓度、甲烷浓度、海水离子及形成水合物笼簇的角度进行分析，得出结论疏水性固体界面由于甲烷分子的团聚分布形成一个巨大且稳定的纳米气泡，这使得水相中甲烷分子的数目降低，且纳米气泡的稳定存在使天然气水合物的形成受到严重阻碍，从而固体界面的存在抑制了天然气水合物的形成。

以上主要提出机制为稳定气泡假说机制，即固体界面影响甲烷分子的分布，使在固体表面形成大而稳定的纳米气泡，纳米气泡的存在使得水相中的摩尔浓度降低，从而抑制天然气水合物的形成，示意图如图 1-3 所示。

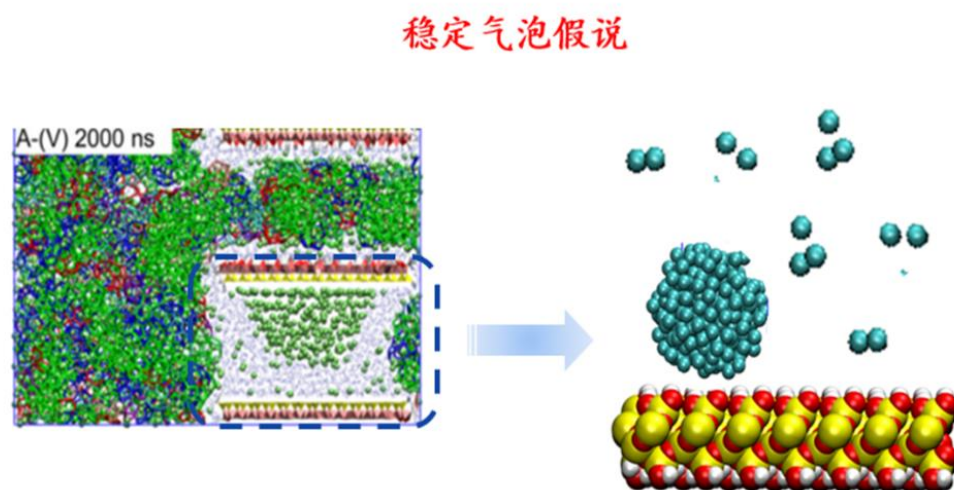


图 1-3 稳定气泡假说机制示意图

Figure 1-3 Schematic diagram of the stabilizing bubble hypothesis mechanism

（3）固体表面对水合物形成无影响并提出分子共吸附假说

另一部分研究人员则认为固体表面对于天然气水合物的形成是没有影响的，在 2018 年 Stephen J. Cox 等人^[86]研究发现固体界面颗粒的引入对天然气水合物的形成几乎没有影响，这可能是因为甲烷分子和水分子的化学性质各不相同。在先前的模拟研究已经表明，天然气水合物成核需要在水分子相中溶解一定量的甲烷分子并且需要水分子和甲烷分子充分混合。水分子是极性分子，它们之间能够形成相对较强的氢键；而甲烷分子是非极性分子，主要通过较弱的色散相互作用力相互作用的。由于甲烷分子和水分子的化

学性质不同,使得在固体界面不能同时表现出对两种物质的强烈亲和力,以抑制它们在微观水平上的充分混合。而且不论换何种固体界面,天然气水合物都是距固体界面一定位置成核,由于固体界面并不能改变甲烷分子和水分子本身的性质使其不能在固体表面上大量存在,因此固体界面的存在并不会影响天然气水合物的形成位置。

研究人员提出分子共吸附机制,由于甲烷分子和水分子的化学性质不同,导致在固体界面上不能大量共存,所以固体界面的性质对于天然气水合物的形成是没有影响的,示意图如图 1-4 所示。

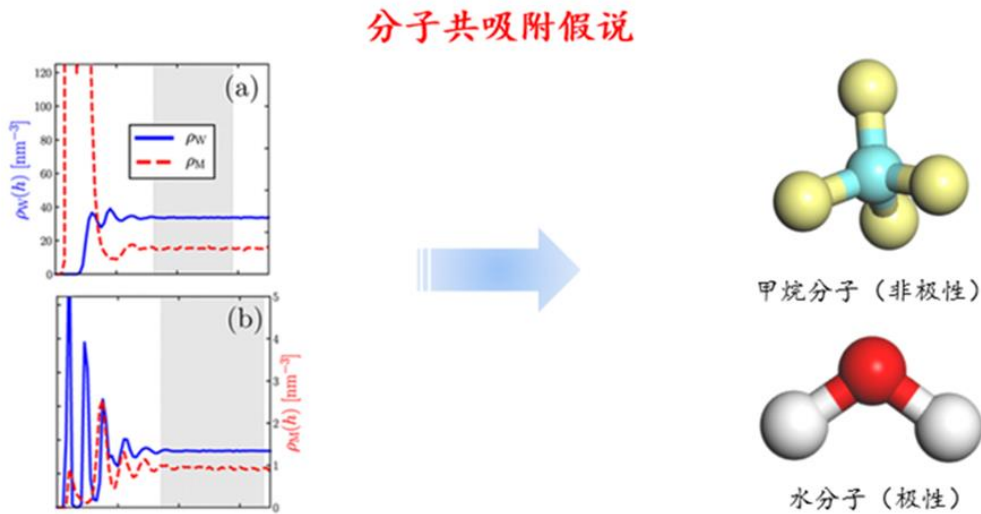


图 1-4 分子共吸附假说机制示意图

Figure 1-4 Schematic diagram of the mechanism of the molecular co-adsorption hypothesis

以上提出三种不同机制的原因是因为分析角度不同,使得结论不同。虽然固体表面对于天然气水合物的形成机理研究较多,但是分析角度、提出机制、得出结论各有不同,这可能与以上甲烷分子分布情况、水分子结构变化皆有关系,以下借鉴对甲烷分子和水分子结构单一分析方法,开展固体表面性质对于天然气水合物形成影响的模拟研究,明确固体界面的影响机理,深入理解在沉积物孔隙中游离气的赋存行为及水合物的成藏特性,为天然气水合物的准确探测及高效开采提供科学依据和技术支持,为实现天然气水合物作为未来清洁能源的潜力作出贡献。

1.3 研究方法和内容

1.3.1 研究方法

就水合物自身的结构特点来说,其主体分子与客体分子之间的相互作用较弱,很容

易受到外界环境因素的影响，致使其分子结构参数不能得到确定。因此，利用分子动力学模拟的方法来了解分析水合物形成的过程，一直以来都是专业学者的研究热点。

Sloan 的研究^[87]通过簇成核假说阐述了天然气水合物形成的微观机制。该假说认为，在特定条件下，气体分子溶解在溶液中能促进多面体笼状的水团簇形成。这些水团簇随后继续捕获更多气体分子，使其进入团簇内部，并通过相互聚结逐渐形成晶核。Radhakrishnan 则通过分子动力学模拟进一步细化了这一过程^[88]。模拟揭示，在溶液中的客体分子因热扰动而形成初步的有序排列，这种有序性吸引更多水分子在其周围形成局部有序结构。随着这种有序结构的不断积累和聚集，最终达到临界尺寸，从而形成水合物晶核。这两项研究共同强调了在水合物形成过程中，气体分子与水分子间的相互作用和有序结构的形成至关重要。理论上水合物的形成过程与水变成冰的过程很相似，但因为连接水分子之间氢键网络十分复杂，实际上依托分子模拟的方法来展现形成合理规则的水合物晶体的过程很难实现。一直以来人们利用分子模拟对水合物成核过程进行的研究仍不够深入，研究的主要对象是在溶液中成核早期阶段的分子团簇。

Hawtin 等研究人员^[89]利用分子模拟构造出了甲烷/水界面，用来实现对甲烷水合物成核过程研究，结果指出在合适的过冷的温度条件下，可在 10 ns 内观察到 280 个水分子迅速聚集形成团簇，团簇的尺寸大小与模拟前预测的临界晶核保持一致。此外还观测到了稳定 5¹² 笼状结构形成的过程，分析总结出了水分子微观结构的判定依据。Guo 等研究人员^[90]利用分子模拟软件在一定的温度、压力条件下，构造出了两种体系进行对比比较，即含有以及不含有水合物抑制剂的两种状态，结果显示甲烷水合物在形成之前会存在一段诱导期：当处在低于 245K 的温度条件下时，会在 30ns 内开始形成晶核；而在 240K 时则需要 20ns 即可成核。Jacobson^[91]和 Vatamanu^[92]等研究人员也通过相关的分子模拟总结出了两种成核机理，即 blob 成核机理以及两步成核机理。梁帅对 H₂S 水合物的成核过程进行了模拟分析^[93]，结果指出 H₂S 水合物在特定的某种热力学条件的作用下，会迅速发生分子聚集成核的现象。此外还发现水合物成核的诱导时间会随着气体浓度的增加而明显下降，并且溶液中的成分会对其成核过程具有显著影响。

分子动力学模拟（Molecular Dynamics Simulation）简称 MD，其理论基础是牛顿经典力学。这是用来研究微观领域的一种模拟方法，利用计算机对物质中微观粒子的结构、运动状态以及它们之间的相互作用进行模拟计算，结合量子力学、密度泛函、统计物理

学等理论，预测或获得材料的微观结构和性质^[94-96]。MD 不但可以用来研究无法用解析方法解决的复杂体系的很多难点，例如力学性质和平衡性质等，而且在交叉领域具有重要的利用价值。运用分子动力学方法进行求解的主要内容依次包括多体系统的结构构造、分子力场的选择、系统系综的选择、经典牛顿运动方程的求解以及结果的后处理分析等。要确保分子动力学模拟结果的可靠性，就要能够精准设置粒子间的相互作用关系并且合理表达出粒子的结构状态的变化，进而才可以正确的反映出相关物质在整个系统内受到的载荷作用，最后实现精准的预测并得到物质在纳米尺度下的变形损伤机理。综上，描述粒子间相互作用的分子力场、系统系综的选取以及牛顿运动方程的求解是进行分子动力学模拟的三个关键点。

(1) 粒子间相互作用的分子力场

以下模拟水分子、甲烷分子分别选取 TIP4P/ice^[97]、OPLS-UA 力场^[98]，二氧化硅、高岭石均选取 Clay-FF 力场^[99]，阳离子、盐离子均选取 CLAYFF-OPLS 力场。

在水合物的研究领域，用来描述水分子的力场有很多，不同条件下提出并发展了不同的水分子力场。本研究选取利用最多的 TIPnP 系列模型^[100-105]中 TIP4P/ice^[106]，这种模型中的氧原子间存在 Lennard-Jones 相互作用^[107]，该势函数的可用下式进行表述：

$$\phi_{ij} = \sum_i \sum_j 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_i \sum_j \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \quad (1-1)$$

其中真空电容率 $\varepsilon_0=8.85419 \times 10^{-12} \text{ C}/(\text{V} \cdot \text{m})$ ， ε 为实际电容率， q_i, q_j 为两个静止点电荷，二者距离为 r_{ij} ， σ_{ij} 为零势能时的分子间间距。

甲烷分子选择在研究中最常见的 Lennard-Jones 势函数^[108]进行描述，其表达式为下式：

$$\phi_r = 4\varepsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-2)$$

(2) 系统系综的选取

在进行分子动力学模拟时，首先需要依据现实情况下的实验环境对体系的温度、压强等宏观环境条件进行准确构建，因此提出了系综这种统计物理状态的表达方式，来使各种处于不同运动状态的系统保持动态平衡，系综的相关设定是实现分子动力学模拟的环境基础。本次研究选择 NVT、NPT 两种系综：

① 正则系综（NVT）

在正则系综中，体系中的粒子数（N）、温度（T）和体积（V）均为一定的，整个体系和外界环境之间只进行热量的交换，而物质和能量都是确定并且独立的。正则系综下系统的总动能是恒定不变的，并通过实现体系内的粒子速度的标度从而使体系的温度保持恒定。

② 等温等压系综（NPT）

等温等压系综里，体系中的粒子数（N）、温度（T）和压强（P）是一定的。体系的压力可以通过对体积标度实现调节，温度能够保持不变则是通过标度粒子速度得以实现。

（3）牛顿运动方程的求解

分子动力学方法是基于经典物理定律得到的，所以利用此方法所研究的粒子的运动轨迹可通过经典物理运动学方程获得，因此粒子的运动轨迹是唯一并且确定的。依据以下两个基本假设，能够建立得到分子动力学模拟体系：（1）体系内粒子的运动规律符合牛顿运动方程（2）体系内粒子间的相互作用符合叠加原理通过上述假设能够得知，分子动力学方法和量子力学方法并不相同，分子动力学方法忽视了体系内粒子间的量子效应，是一种近似的计算方法。在模拟计算的过程中会存在计算精度损失，但是能够利用改进并完善势函数从而使计算精度得到弥补，此外，因为分子动力学方法的计算简单，很大程度上地扩大了运计算规模、提升了计算效率。假设研究体系中存在 N 个粒子，体系的总势能为 U，基于牛顿第二定律，粒子的运动方程为^[109]：

$$a_i = \frac{d^2 r_i}{dt^2} = \frac{F_i + f_i}{m_i} \quad (1-3)$$

$$F_i = \sum_{j(j \neq i)} (-\nabla U_{ij}) \quad (1-4)$$

式中， m_i ， r_i ， F_i ， f_i ， U_{ij} 依次代表第 i 个粒子的质量、位置矢量、粒子间相互作用力、其他力以及粒子 i、j 之间相互作用势函数。给定粒子的初始位置和初始速度，根据以上的微分方程组，能够求解任意时刻系统中 i 粒子的位置 $r_i(t)$ 和速度 $v_i(t)$ 。在分子动力学模拟的数值求解中使用差分算法比较多，但是都需要先将粒子的位置矢量 $r(t)$ 、速度 $v(t)$ 、加速度 $a(t)$ 等物理量按照泰勒级数进行展开求解：

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t * v(t) + \frac{1}{2} \Delta t^2 a(t) + \dots \quad (1-5)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \Delta t * a(t) + \dots \quad (1-6)$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + \dots \quad (1-7)$$

1.3.2 研究内容

本文聚焦于海底沉积岩中的粉砂颗粒和泥质，具体研究对象为砂岩和蒙脱石。首先研究海底普遍存在的砂岩对于甲烷水合物的形成影响规律，由于蒙脱石表面的带电复杂性，进一步探究蒙脱石表面对于甲烷水合物形成影响规律。海底盐离子的存在会加剧蒙脱石表面带电性的影响作用，因此我们加入常规海洋盐离子浓度（3.5wt%），进一步探究蒙脱石表面水合物的形成影响规律。因此研究内容包括以下三部分：砂岩孔隙中甲烷水合物的形成机制、蒙脱石孔隙中甲烷水合物的形成机制和盐离子对蒙脱石表面甲烷水合物的影响机制。

（1）砂岩孔隙中甲烷水合物的形成机制

建立甲烷气层-不同润湿性的砂岩孔隙中成核生长模型：模拟在低温高压环境下，不同润湿性的砂颗粒表面条件下水合物成核生长行为；②若模型①中水合物无法生长至砂颗粒表面，则水合物与固体表面之间存在传质甲烷气体的通道，将海底沉积物初始状态假设为饱和孔隙水的条件，基于现有的水合物成核理论，从微观角度上分析影响甲烷传质的关键分子结构，揭示亲/疏水性砂岩对于水合物形成微观影响机理。

（2）蒙脱石孔隙中甲烷水合物的形成机制

由于蒙脱石具有独特的层状结构和高比表面积，将研究对象从砂岩转移到蒙脱石，考察蒙脱石这种更复杂带电固体表面可能会对水合物的成核和生长产生不同的影响。模拟甲烷气体在水合物及固体表面间的扩散过程，探究蒙脱石表面附近的通道对甲烷气体传质能力的影响，从微观角度上分析影响甲烷传质的关键分子结构，揭示蒙脱石的特殊带电性对于水合物形成微观影响机理。

（3）盐离子对蒙脱石表面甲烷水合物的影响机制

基于仅存在蒙脱石表面的基础上，添加常规海底盐浓度 3.5wt%，由于水合物生长迫使盐离子进行扩散，使得盐离子孔隙内形成两种浓度的盐离子区域，一种为盐离子可扩散至孔隙外侧，体系内始终为正常盐离子浓度，另一种为盐离子无法扩散至孔隙外侧，由于排盐效应，最终在体系内部形成高浓度盐离子区域。有研究人员表明，盐的存在可能会通过改变溶液的化学环境，影响水合物的形成速率。探究由于两种不同的盐离子浓度对于蒙脱石表面甲烷水合物生长的影响，从微观角度上分析不同盐离子浓度对于蒙脱石表面甲烷水合物生长以及甲烷传质的关键分子结构，揭示在两种盐离子浓度不同的情况下，对于蒙脱石表面甲烷水合物形成影响机制。

1.4 研究意义

天然气水合物，作为一种广泛分布于海底沉积物和永久冻土区的巨大潜在能源，其储量和能量密度展现了对未来能源结构的重要贡献潜力。然而，在勘探与开采天然气水合物的过程中，面临着多重技术和环境挑战。特别是在油气行业中，水合物识别的准确性是油气勘探的关键，但目前的技术和方法在复杂地质条件下存在局限，需要更精确的识别和预测技术。本论文的研究从天然气水合物的成藏机制、识别技术到开采过程中的挑战出发，利用分子动力学模拟等先进计算方法，系统深入探索天然气水合物在海底不同沉积物环境中的成核和生长过程。研究不仅有助于解释固体表面对于水合物成核形成过程中的一些矛盾现象，而且能够为改进水合物储层的评估方法和开采技术提供理论依据，对于指导天然气水合物的高效安全开采具有重要意义。

第2章 砂岩孔隙中甲烷水合物的形成机制

全球海域天然气水合物储层中有 90% 以上的为泥质粉砂类型，以往的研究表明，天然气储层中水合物饱和度一般小于 50%^[110-113]，这表明沉积物孔隙中有丰富的水分子并未转化为水合物核。与此同时，考虑到水合物储层的高孔隙度，如神湖盆地的孔隙度为 38%^[114, 115]和南海海槽的孔隙度高达 48%^[116]，因此十分有必要了解孔隙中水合物的形成过程、形态及分布情况。由于微孔中的水合物成核和生长过程发生在微纳尺度上，使得常规实验很难描述这些孔隙中水合物的微观状态。因此关于孔隙中水合物许多关键信息仍然未知。例如，在海底储层中，天然气会渗入沉积物孔隙的前半部分并与水相开始接触，需要了解到水合物从哪里开始成核以及形成的核是否会生长到孔隙壁，这些信息非常重要。一方面，孔隙前端形成的水合物无法生长至孔隙壁，使水合物与固体壁之间存在气/液膜（图 2-1A），则需要对采用测量电阻率和介电常数来评估水合物饱和度的部分参数进行修正。另一方面，存在的气/液膜可能允许气源 CH_4 渗入孔隙内部区域，从而将更多的水转化为水合物（图 2-1B）。然而，由于上述关键信息涉及水合物的微观成核过程以及水合物与孔壁之间的分子构型，因此很难对其进行研究。本章将重点关注砂岩中水合物成核传质机制，探索砂岩固体表面对水合物微观赋存状态及甲烷的传质能力的影响，从动力学角度揭示砂岩固体表面对水合物成核生长及甲烷传质影响的内在机制。

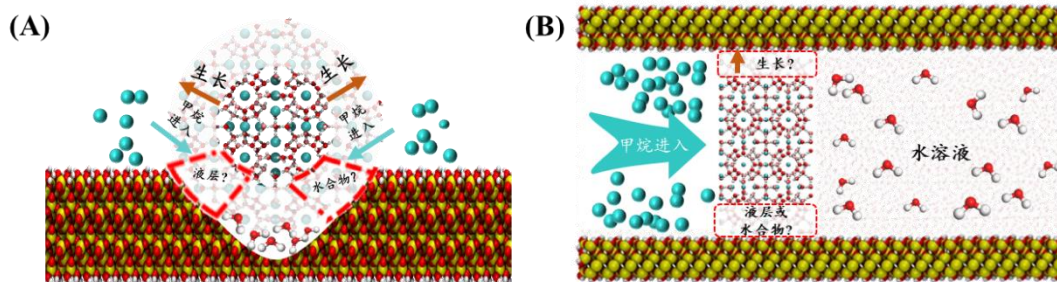


图 2-1 储层(A)表面和(B)孔隙中形成天然气水合物之谜

Figure 2-1 Mystery of gas hydrate formation on the reservoir (A) surface and in the (B) pore space

2.1 模拟设置

分子动力学模拟所使用的软件是 Gromacs^[117-119]，二氧化硅单胞取自美国矿物学家晶体结构数据库（AMCSD）^[120]。由于海底环境复杂，构建了亲水和疏水表面，其润湿性

计算结果见下图 2-2，表 2-1。

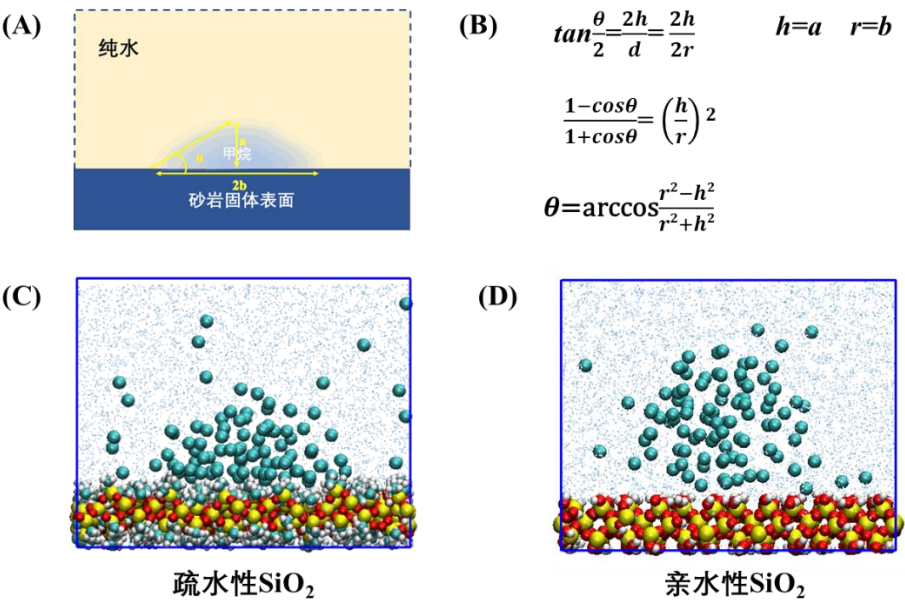


图 2-2 (A) 计算二氧化硅表面润湿性的示意图。(B) 表面上水接触角的计算。水分子在 (C) 疏水性 (D) 亲水性 SiO_2 表面上的模拟快照

Figure 2-2 (A) Schematic diagram for calculating surface wettability of silica. (B) Calculation of water contact angle on the surface. Simulated snapshots of water molecules on (C) hydrophobic (D) hydrophilic SiO_2 surface

表 2-1 亲水/疏水表面水滴接触角的计算参数

Table 2-1 Calculated parameters for contact angle of water droplets on hydrophilic/hydrophobic surfaces

	疏水性 SiO_2	亲水性 SiO_2
a	1.356nm	1.945nm
b	2.682nm	2.525nm
$\cos\beta$	-0.011123126	-0.407131624
angle	90.637322339°	114.02477479°

本节研究采用了以下两个模型。在第一个模型中，在外部氩板上施加弹簧常数为 $4000 \text{ KJ}/(\text{mol}\cdot\text{nm}^2)$ 的弹簧力（如图 2-3 所示），可加速水合物成核过程并探索初始水合物核的位置和生长方向。在第二个模型中，分别使用 10 MPa 和 15 MPa 的压力模拟海深为 1000 米 和 1500 米 的温度压力环境，主要探索孔隙前段水合物形成后气源处 CH_4 向孔隙内部开始渗透的过程。这两个模型的具体模拟细节如下：

模型 I 包含一层 CH_4 气源、液态水和二氧化硅孔隙（图 2-3）。具体来说，沉积物

孔隙由两个尺寸为 $3.20\text{ nm} \times 1.30\text{ nm} \times 11.00\text{ nm}$ 的二氧化硅表面、6044 个液态水和 181 个甲烷组成。模拟温度为 300 K 进行 NVT 系综弛豫，此时氦板上不施加弹簧力。随后，将模拟温度降为 250 K 并对氦板施加弹簧力。

模型 II 用于模拟孔隙前端水合物形成后气源处 CH_4 向孔隙内部进行渗透的模拟过程，为此在两个二氧化硅表面之间预设一个 sI 水合物晶核。模拟全程在 NPT 系综下进行，其中模拟温度设定为 250 K。

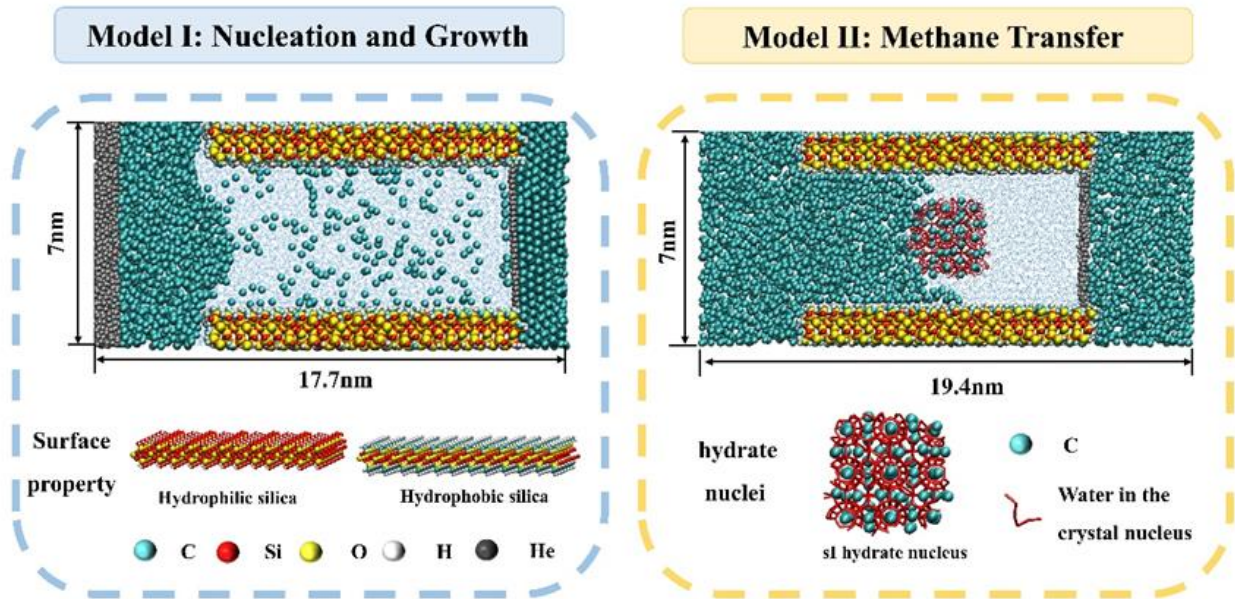


图 2-3 构建模型示意图，青色球体代表碳元素，红色球体代表硅元素，黄色球体代表氧元素，浅蓝色球体代表氢元素，白色球体代表氦气元素，红色短线代表水合物中水分子

Figure 2-3 Schematic diagram of the constructed model, the cyan sphere represents the element carbon, the red sphere represents the element silicon, the yellow sphere represents the element oxygen, the light blue sphere represents the element hydrogen, the white sphere represents the element helium, and the short red line represents the water molecule in the hydrate

二氧化硅孔隙表面采用 Clay-FF 力场参数（参数如下表 2-2），而 CH_4 和水分子的力场参数分别采用 OPLS-UA 和 TIP4P/ice 进行描述。其中 Leonard-Jones 交叉项是通过几何组合规则获得。在进行分子动力学模拟之前，本研究采用最陡下降法对所有体系进行弛豫，该步是保障模拟体系原子符合原子之间相对作用力，确保体系间的稳定结构。温度由 Nose-Hoover 恒温器控制^[42]，时间间隔设定为 0.1 ps。压力由各向异性的 Berendsen 气压控制^[42]，即为 X/Y 方向压力与 Z 方向压力不同。时间间隔设置为 1 ps，耦合系数设置为 $4.5 \times 10^{-5}\text{ bar}$ 。二氧化硅表面 Si 原子和邻近 O 原子的位置受到限制，而孔壁表面

的-CH₃/-OH 在 MD 模拟期间是自由摆动的，模拟使用 DHOP 算法识别二氧化硅孔隙中水合物形成的晶核数目变化^[123]。

表 2-2 水、甲烷和 SiO₂ 的 Lennard-Jones 相互作用参数和原子电荷

Table 2-2 Lennard-Jones interaction parameters and atomic charges for water, methane and SiO₂

	$\varepsilon(\text{kJ mol}^{-1})$	$D(\text{\AA})$	$q(\text{e})$
hydroxyl hydrogen (ho)	0	0	0.4250
hydroxyl oxygen (oh)	0.1554	3.5532	-0.9500
bridging oxygen (ob)	0.1554	3.5532	-1.0500
bridging oxygen with octahedral substitution (obos)	0.1554	3.5532	-1.1808
bridging oxygen with tetrahedral substitution (obts)	0.1554	3.5532	1.1688
bridging oxygen with double substitution (obss)	0.1554	3.5532	-1.2996
hydroxyl oxygen with substitution (ohs)	0.1554	3.5532	-1.0808
tetrahedral silicon (st)	1.8405×10^{-6}	3.7064	2.1000

2.2 水合物成核位置和生长方向

为了研究水合物在不同润湿性孔隙中的成核和生长情况，我们进行了两次分子动力学模拟。图 2-4A、B 显示了水合物随模拟时间变化的生长形态。可以看出，随着对气源中的 CH₄ 施加压力，其将渗入孔隙之中，并在孔隙前端形成 CH₄-水界面（如图中黄线所示）。随后水合物晶核开始在气液界面附近优先形成。这是因为在 CH₄-水界面处，CH₄ 的浓度较高，气源中的 CH₄ 可以及时补充，使得该区域内水合物晶核的形成/生长。相比之下，在孔隙的其他区域，即使形成了水合物晶核也不稳定，其很容易分解。这是由于没有足够的 CH₄ 及时提供给水合物晶核生长。图 2-4C、D 显示了不同模拟时间下水合物晶体中水分子的数量密度分布。可以看出随着模拟时间的进行，亲水性 SiO₂ 孔隙和疏水性 SiO₂ 孔隙中位于~3.2 nm 和~4.1 nm 处的峰值逐渐明显。这些峰的位置接近气液界面（图 2-4C、D 中的黄线），这也表明水合物优先在 CH₄-水界面成核。此外，图 2-4D 中

311 ns 后在~7.8 nm 处出现了一个小峰值，这表明疏水性孔隙中在气液界面处形成的水合物晶核旁形成了一个小晶核。

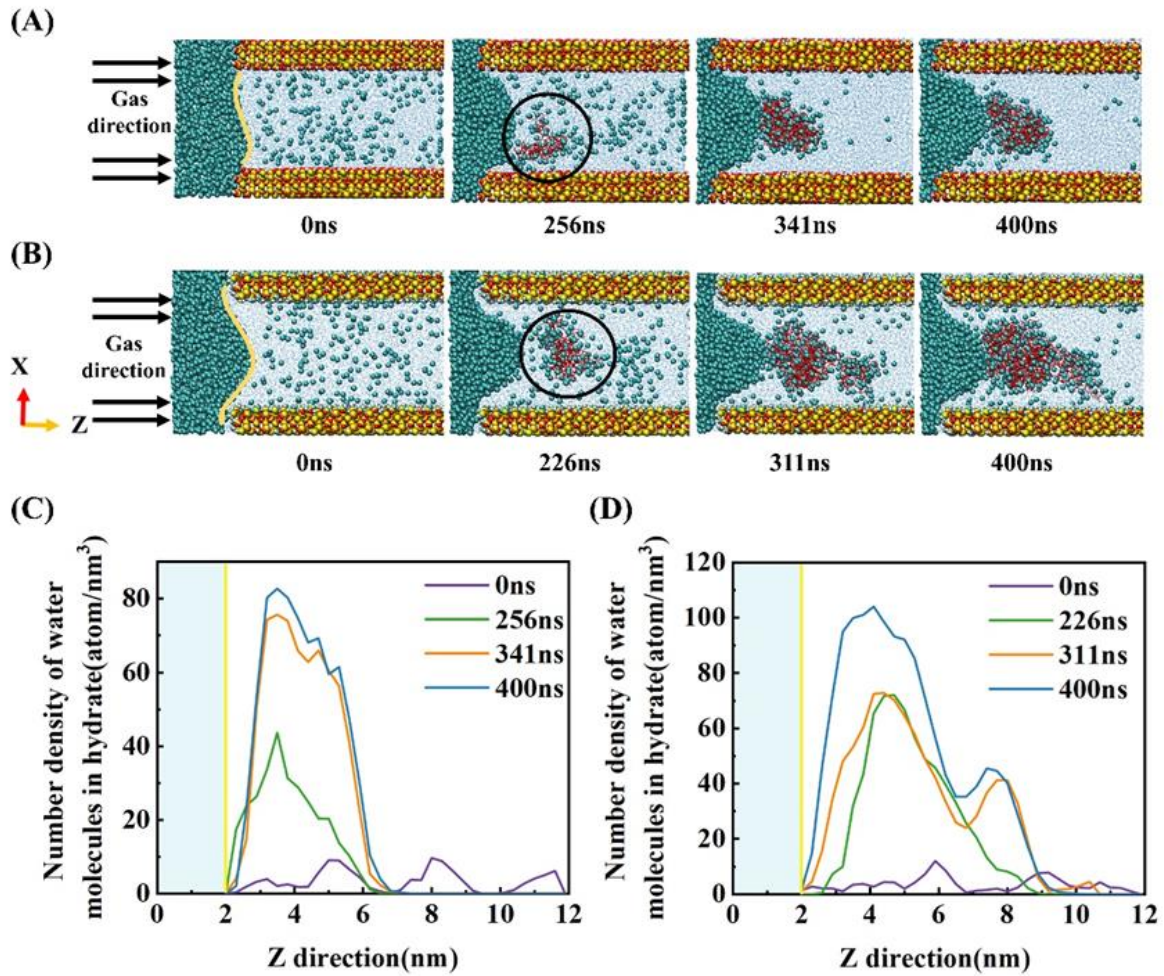


图 2-4 水合物在 (A) 亲水性 (B) 疏水性 SiO₂ 孔隙内固体表面生长模拟快照与模拟时间的关系，黄色曲线代表 CH₄-水界面区域。在 (C) 亲水性 (D) 疏水性 SiO₂ 孔隙水合物中水分子分布

Figure 2-4 Simulated snapshots of the growth morphology of hydrate on the solid surface within (A) hydrophilic (B) hydrophobic SiO₂ pores versus simulation time, with the yellow curve representing the CH₄-water interface region. Distribution of water molecules in hydrates within (C) hydrophilic and (D) hydrophobic SiO₂ pores

天然气水合物的晶核在 CH₄-水界面附近形成后，将沿着 X 轴方向（垂直于孔壁，图 2-5A）继续生长。在此，我们计算了随着模拟时间的变化，水合物晶核表面与 SiO₂ 孔隙壁之间的距离变化（如图 2-5A 中的黑色箭头所示），结果曲线汇总于图 2-5B。可以看出，无论是疏水性 SiO₂ 孔隙内还是亲水性 SiO₂ 孔隙内，水合物表面与孔壁之间的距离在模拟初期都有很大波动。这是因为在 MD 模拟开始时，水合物晶核没有达到临界晶核的大小，因此，此时形成的水合物并不稳定，且容易分解。随后该距离逐渐减小，从

最初的~6.0 nm 到最后的~1.1 nm，表明水合物向孔壁方向生长，并在与孔壁表面保持一定距离时停止。

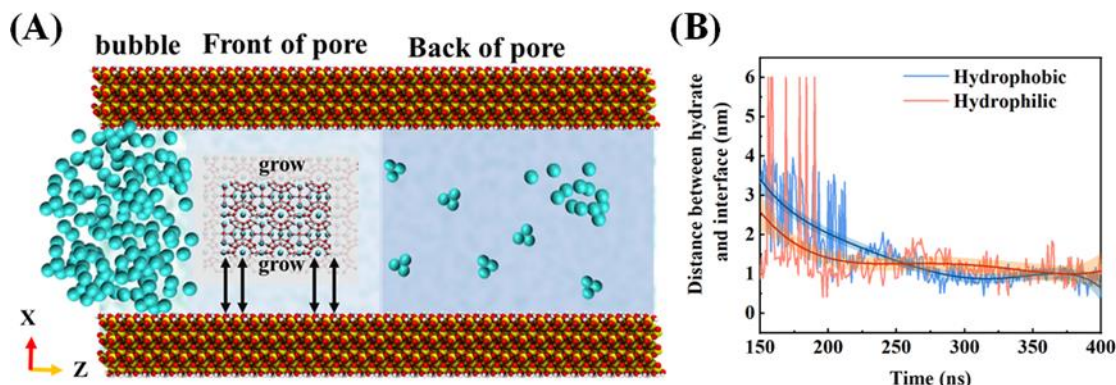


图 2-5 (A) 水合物表面到孔壁距离示意图。(B) 水合物表面到孔壁的距离随模拟时间变化的曲线
Figure 2-5 (A) Schematic of the distance from the hydrate surface to the pore wall. (B) Curve of hydrate surface to pore wall distance as a function of simulation time

2.3 砂岩孔隙表面影响水合物的微观赋存状态

上述模拟结果表明，水合物首先在孔隙前端形成 CH_4 -水界面，随后水合物在该界面附近成核，然后形成的水合物逐渐向孔隙壁生长。若存在水合物生长至孔隙表面，并与孔壁紧密接触，那么气源中 CH_4 就很难渗透到孔隙内部。这就意味着，孔隙中的大量水就无法再成核形成水合物。但是根据本节研究的模拟结果发现，在孔隙前端已形成的水合物与孔隙壁之间存在间隙 (1.1 nm)，无法与二氧化硅孔隙壁紧密相连，因此十分有必要研究气源中 CH_4 能否通过该间隙进入孔隙内部区域。如果可以，孔隙内的水分子就有机会不断形成有序笼结构，最后与甲烷分子形成天然气水合物。为了模拟海底深度 1000 米和 1500 米的温度和压力环境，本节研究进行了两次分子动力学模拟，在模拟中向气源中 CH_4 左侧分别施加 10 和 15 MPa 的压力。从图 2-6A、B 图表面了亲水性孔隙的模拟快照。我们可以看出，在 10MPa 和 15MPa 压力下，只有少数 CH_4 分子进入水合物与孔隙壁之间的间隙，其中气源中一部分 CH_4 返回气相（如绿色圆圈所示），另一部分气源中的 CH_4 迁移到水合物表面，并形成了水合物（如黄色圆圈所示）。总体而言， CH_4 分子很少能通过水合物与孔隙壁之间的间隙进入亲水性 SiO_2 孔隙内部区域。图 2-6C 也说明了这一现象，因为亲水性 SiO_2 孔隙内部的 CH_4 分子和水分子的浓度始终保持在极低水平（即 CH_4 分子与水的摩尔比约 0.002），使得水合物难以成核和生长。

上述结果表明， CH_4 无法通过水合物与亲水性 SiO_2 孔隙之间的间隙区域渗入孔隙。这一现象应该与亲水性 SiO_2 孔隙表面的水分子性质有关。

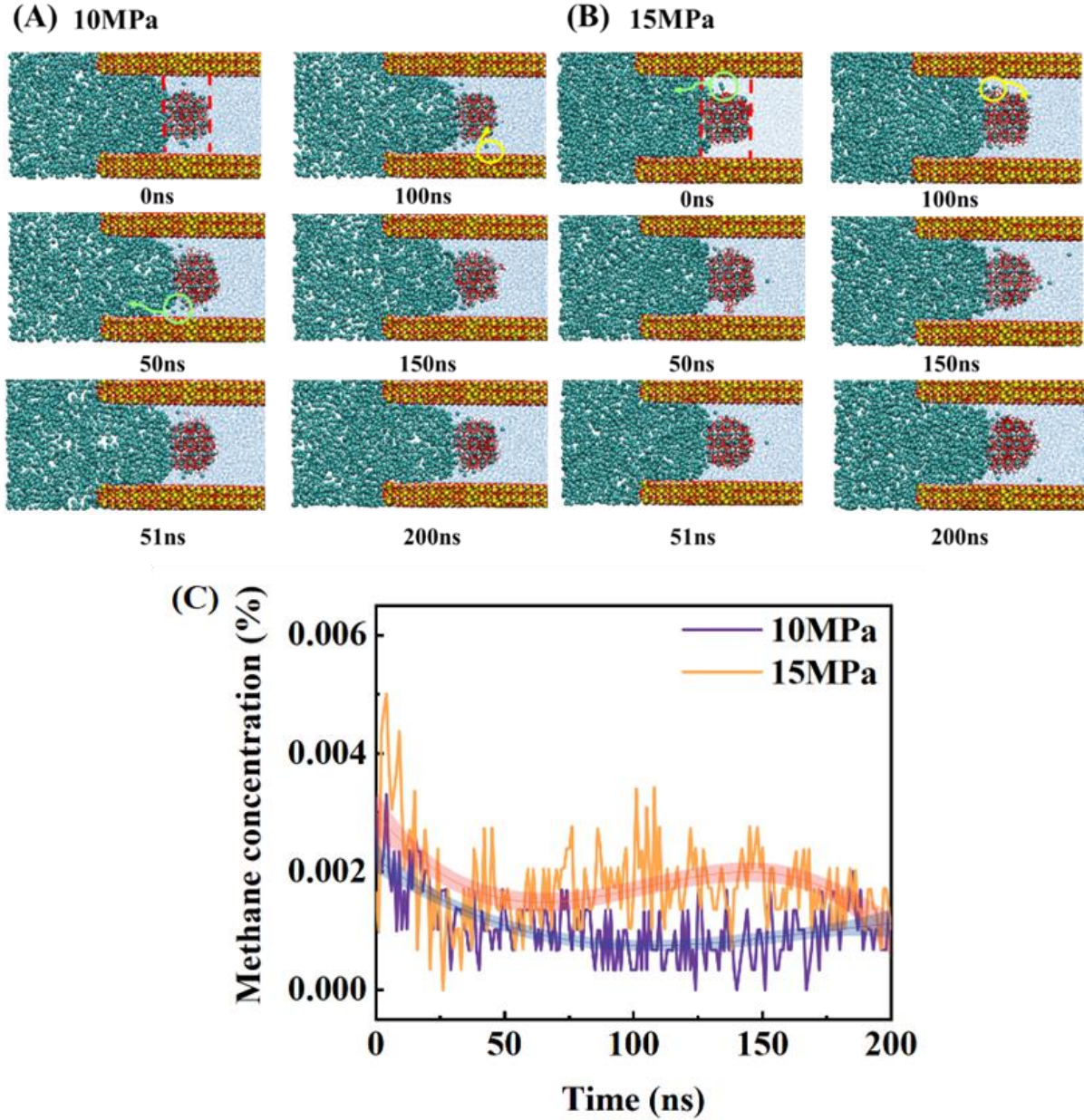


图 2-6 通过模拟得到的亲水性 SiO_2 孔隙中 CH_4 在压力分别为 (A) 10 MPa (B) 15 MPa 时甲烷扩散的模拟快照。(C) 亲水性 SiO_2 孔隙内液相中 CH_4 浓度随时间变化曲线

Figure 2-6 Simulated snapshots of CH_4 diffusion in hydrophilic SiO_2 pores at pressures of (A) 10 MPa (B) 15 MPa obtained by simulation. (C) Curve of CH_4 concentration in the liquid phase in the hydrophilic SiO_2 pores versus time

随后, 在本节研究中我们计算了垂直于亲水性 SiO_2 孔隙壁上水分子和 CH_4 分子的数量密度, 用来确定孔隙壁附近的原子组成情况。如图 2-7A 的结果表明, 水分子的密度在亲水性 SiO_2 孔隙壁(图中采用灰色宽条表示)附近有一个明显的峰值, 这表明亲水性孔隙 SiO_2 对水分子的吸引能力很强。与此同时, 亲水性 SiO_2 孔隙表面的 CH_4 密度极

低。这表明水合物与亲水性 SiO_2 孔隙壁之间的空隙几乎被水膜填满，水膜由大量的水和极少量的 CH_4 组成，如图 2-7C 所示。

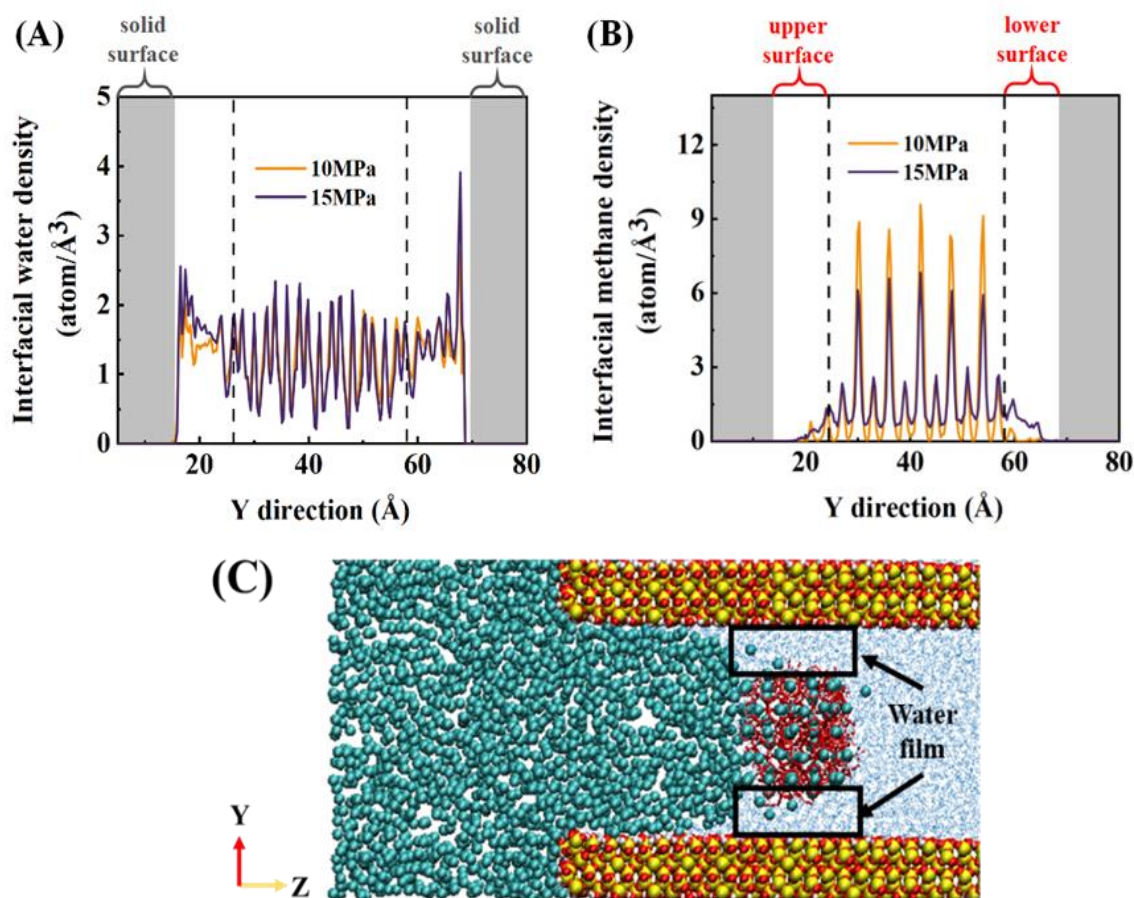


图 2-7 (A)水分子在垂直于亲水性 SiO_2 孔隙壁的 Y 方向上的数量密度分布曲线(B) CH_4 在垂直于亲水性 SiO_2 孔隙壁的 Y 方向上的数量密度分布曲线。(C)亲水性 SiO_2 孔隙表面上水膜形成示意图

Figure 2-7 (A) Number density distribution curve of water molecules in the Y direction perpendicular to the hydrophilic SiO_2 pore wall (B) Number density distribution curve of CH_4 in the Y direction perpendicular to the hydrophilic SiO_2 pore wall. (C) Schematic diagram of water film formation on the surface of hydrophilic SiO_2 pores

此外，由于水合物与孔隙壁之间的区域的成分以及确定，随后我们研究了水合物与亲水性 SiO_2 孔隙壁之间形成水膜的性质，如图 2-8A 所示。图 2-8B 的图示结果，显示了在压力为 10 MPa 时，进行分子动力学模拟时上表面形成的水膜厚度 (T_w)。可以看出，水膜厚度 (T_w) 在不同的位置和模拟时间表现出差异，其中许多差异都小于 CH_4 分子的直径 (0.38 nm)，如图 2-8B 中显示为黄色区域。这一结果就表明 CH_4 的许多传质路径会受到水膜小间隙的阻碍效果。然而，由于水膜的厚度是动态的，在某些时候水膜间隙甚至可以扩展至 1.49 nm 的较大数值，因此从整个模拟的角度来看，传输路径仍然可以被视为是连通的。

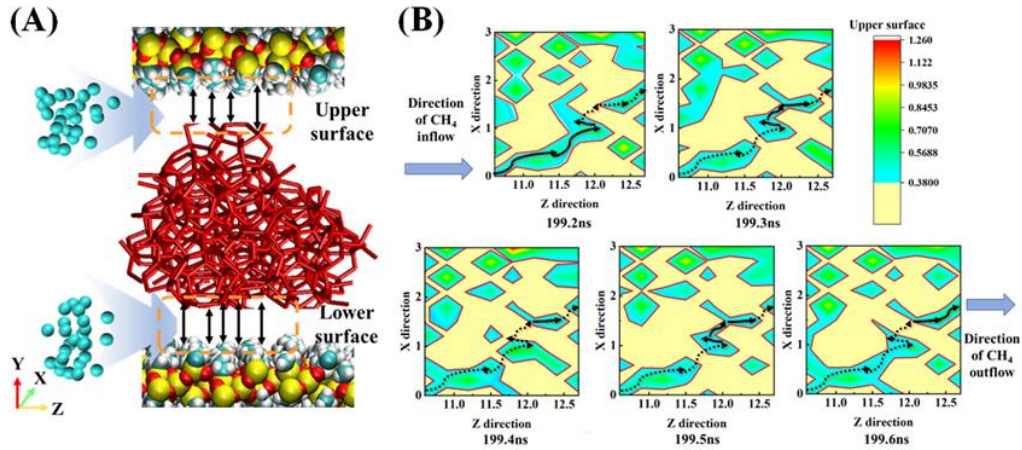


图 2-8 (A) 水合物与孔隙壁之间间隙定义为上表面的示意图。(B) 压力为 10MPa 不同位置和模拟时间的水膜厚度等值线图

Figure 2-8 (A) Schematic diagram of the gap between the hydrate and the pore wall defined as the upper surface. (B) Contour plots of the water film thickness at different locations and simulation times for a pressure of 10 MPa

图中 X-Z 平面平行于 SiO₂ 孔隙表面，其中 Z 轴为气源 CH₄ 的渗透方向。其中 0 和 3 nm 是已形成水合物在 X 轴上投影的初始值和终止值。如图 2-8B 中的黑色箭头所示。这一结果表明，水合物与亲水性 SiO₂ 孔隙壁之间的水膜间隙较小，会在一定程度上抑制 CH₄ 从气源向孔隙内部的转移，但这并不是抑制 CH₄ 传质过程的唯一原因，因为在 MD 模拟过程中，连通的转移路径仍然存在。亲水性 SiO₂ 孔隙在 15 MPa 压力下也有类似的结果，如图 2-9 水膜通道所示。

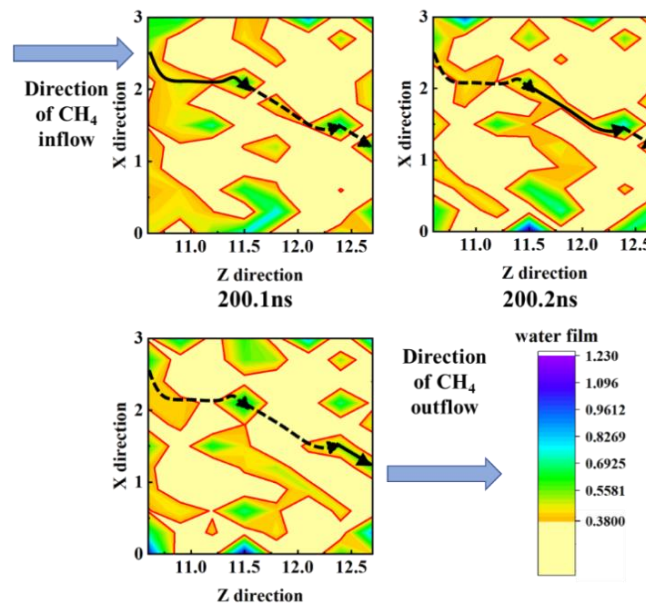


图 2-9 压力为 15 MPa 不同位置和模拟时间的水膜厚度等值线图

Figure 2-9 Contour plots of water film thickness at different locations and simulation times for a pressure of 15 MPa

为了描述在孔隙前端气液界面处成核生长的水合物，其与亲水性 SiO_2 孔隙壁之间存在的水膜特性，计算了水分子有序性参数 (AOP)，其定义如下式所示：

$$\begin{aligned} AOP &= \frac{1}{\frac{n_i(n_i-1)}{2}} \sum_{j=1}^{n_i-1} \sum_{k=j+1}^{n_i} \left(|\cos \theta_{jik}| \cos \theta_{jik} + \cos^2(109.47^\circ) \right)^2 \quad (2-1) \\ &= \frac{1}{n_i (n_i - 1)/2} \sum_{j=1}^{n_i} \sum_{k=j+1}^{n_i} \left(|\cos \theta_{jik}| \cos \theta_{jik} + \frac{1}{9} \right)^2 \end{aligned}$$

其中， θ_{jik} 是中心水分子的氧原子 i 与周围 $3.5\text{\AA}$ 范围内任意两个其他水分子的氧原子 j 和 k 之间的夹角，其中 109.47° 是正四面体中心顶点连接线之间的夹角，也是 $\cos^{-1}\left(\frac{-1}{3}\right) = 2 \tan^{-1}(\sqrt{2}) \approx 109.4712^\circ$ 。在三维空间中四个矢量之间最小夹角的极大值。当 AOP 数值为 0.8 表示水分子为液态自由水状态；当 AOP 数值等于 0.1 表示水分子为水合物状态；AOP 数值等于 0 表示水分子为冰状态。

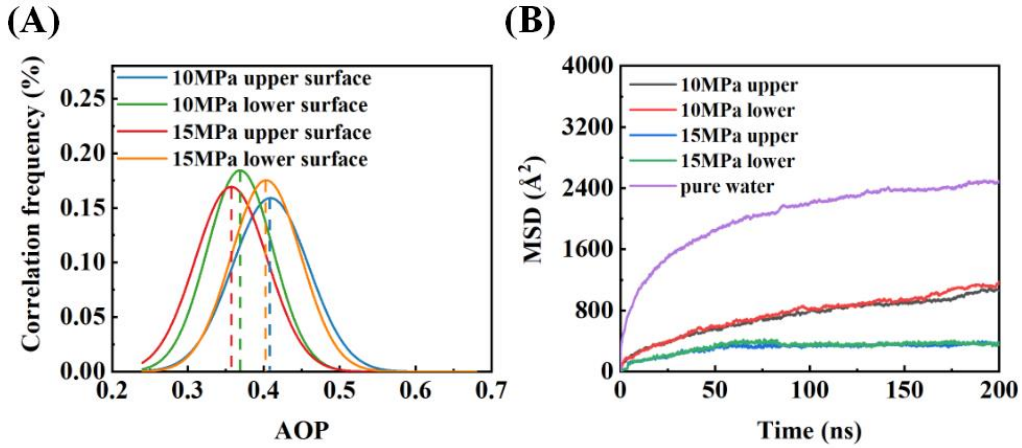


图 2-10 (A) 亲水性 SiO_2 孔隙表面水膜中的水分子在 10MPa 和 15MPa 压力下的 AOP 值分布。(B) 纯水和亲水性 SiO_2 孔隙表面水膜在 10MPa 和 15MPa 压力下的 MSD 曲线

Figure 2-10 (A) Distribution of AOP values of water molecules in hydrophilic SiO_2 pore-surface water film at 10 MPa and 15 MPa pressures. (B) MSD curves of pure water and hydrophilic SiO_2 pore surface water film at 10 MPa and 15 MPa pressure

从图 2-10A 中可以看出，在压力分别为 10MPa 和 15MPa 时，水膜的 AOP 值分别为 0.42 和 0.36，介于水合物值 (0.1) 和自由水值 (0.8) 之间。因此，有序度为自由水 < 水膜 < 水合物。水膜中的这种水分子状态可视为准液态水，其对 CH_4 的传质具有相对较大的阻力。接下来，我们用平均平方位移 (MSD) 来分析水膜中水分子的扩散能力。MSD 值可以反映原子偏离平均位置的程度，即数值越大，表示原子移动得越远。计算表达式如下：

$$MSD = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2-2)$$

其中, N 是水膜中扩散的水分子数量, $r_i(t)$ 是第 i 个水分子在 t 时刻的原子位置, $r_j(0)$ 是第 j 个水分子在 0 时刻的原子位置。这主要是由于水分子在亲水性 SiO_2 孔隙表面上的吸附能力很强, 阻碍了水分子的移动。因此, 气源中的 CH_4 难以取代亲水性 SiO_2 孔隙壁上的水分子, 从而难以渗透到 SiO_2 孔隙内部区域。根据上述结果, 可以得出结论: 水合物与亲水性 SiO_2 孔隙壁之间薄而坚固的水膜是阻碍 CH_4 从气源向孔隙内部转移的关键微观结构。

从图 2-11A、B 的模拟快照可以显示了疏水性 SiO_2 孔隙中 CH_4 在模拟时间内的转移过程。可以看出, 在压力为 15 MPa 时, 由于 SiO_2 孔隙壁表面性质 CH_4 分子最初快速吸附在孔隙表面, 随后水分子冲破上部孔隙表面吸附的 CH_4 分子流出孔隙 (图 2-10A 中的红色箭头), 此时水和 CH_4 的流速分别为 -8.14×10^{-3} A/ps 和 -5.88×10^{-3} A/ps。我们人为规定流入孔隙内部为正方向, 反之为负方向。其中图 2-11B 中负号表示上部孔隙中的水分子流出。相比之下, 下表面的 CH_4 和水分子向孔隙内部区域移动 (图 2-11A 中的黑色箭头), 水和 CH_4 的流速分别为 -7.72×10^{-3} A/ps 和 6.29×10^{-3} A/ps, 这种现象导致疏水性孔隙内部水中的 CH_4 浓度升高, 如图 2-11C 所示。

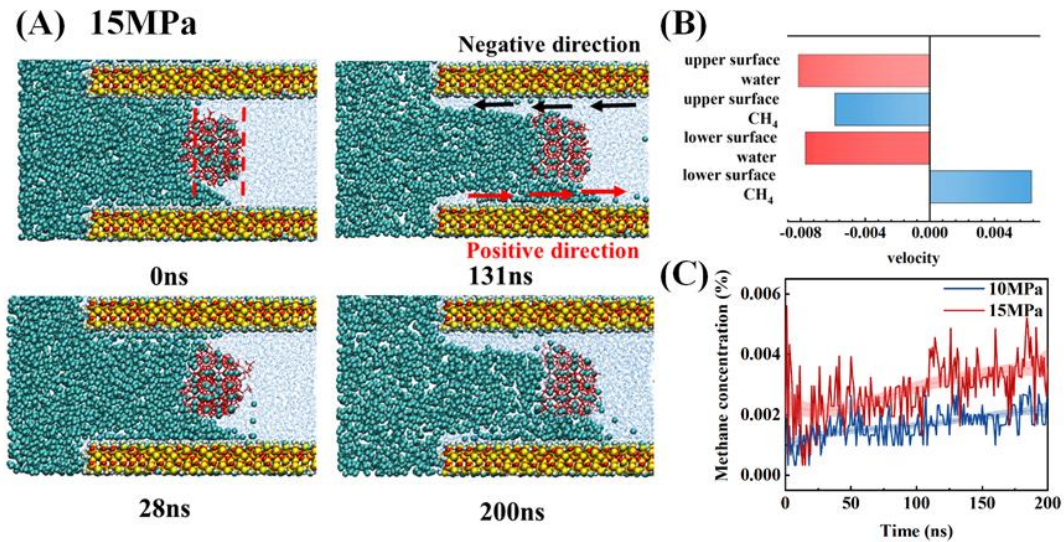


图 2-11 (A) CH_4 从气源向 SiO_2 孔隙内部转移的快照。(B) CH_4 /水的流动速度和流动方向直方图。(C) 孔隙内液相中 CH_4 浓度随时间变化曲线

Figure 2-11 (A) Snapshot of CH_4 transfer from the gas source to the interior of pores. (B) Histogram of CH_4 /water flow rate and flow direction. (C) Curve of CH_4 concentration in the liquid phase inside the pore as a function of time

如图 2-12 所示，在压力为 10 MPa 时也观察到了这种现象。因此，可以合理地得出结论： CH_4 可以穿过水合物与疏水性孔隙壁之间的间隙，对孔隙内部甲烷进行不断补充，导致孔隙内部区域的水不断形成水合物晶核，最终在孔隙内形成高度饱和的水合物。

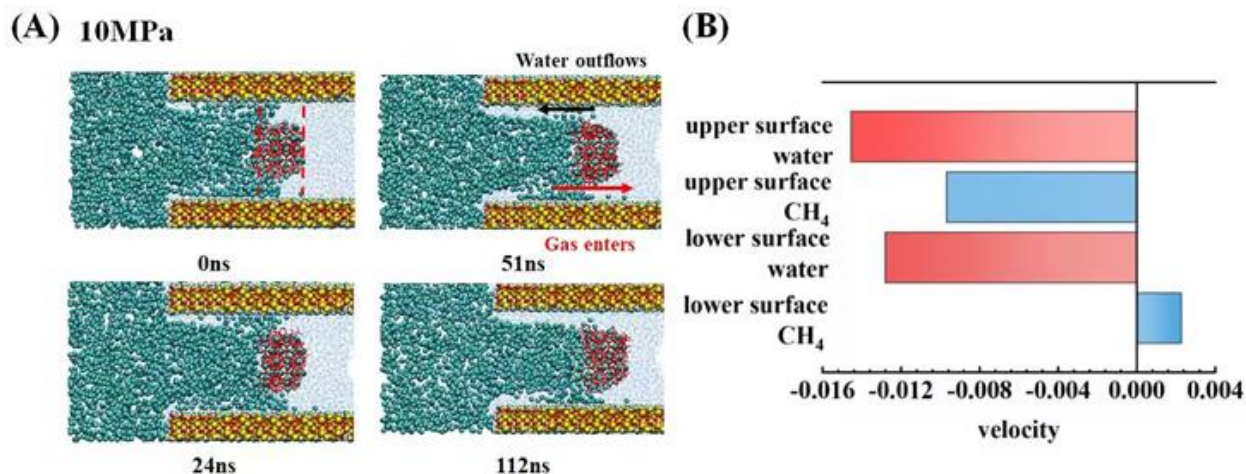


图 2-12 (A) CH_4 从气源向孔隙内部转移的快照。(B) CH_4 /水的流动速度和流动方向直方图
Figure 2-12 (A) Snapshot of CH_4 transfer from the gas source to the pore interior. (B) Histogram of CH_4 /water flow rate and flow direction

上述结果表明，疏水性 SiO_2 孔隙允许 CH_4 渗入孔隙内部区域。为了解释这种差异性，分析了孔隙前端形成的水合物与 SiO_2 孔隙壁间隙内的成分。在 15 MPa 的压力下，这表明水和 CH_4 之间发生了对流传质，这与之前关于在封闭孔隙中水合物形成的实验研究报告是一致的。

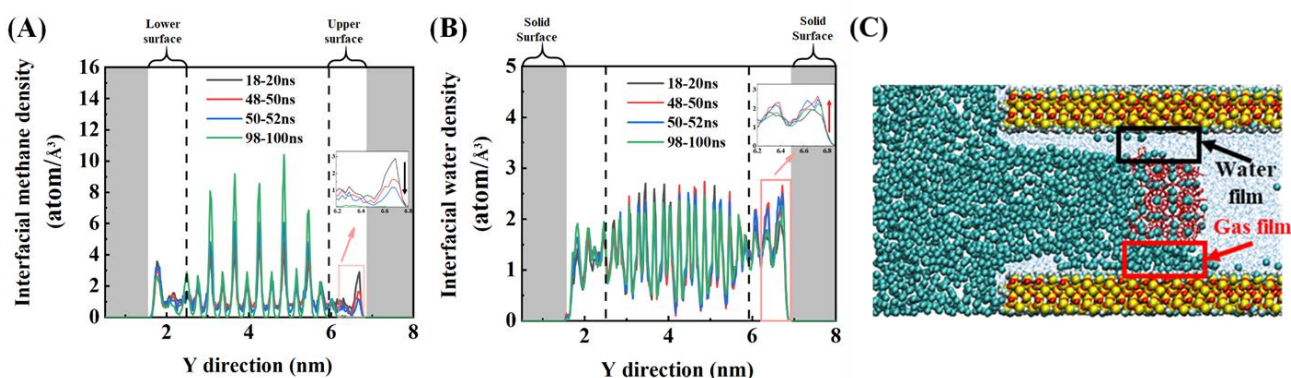


图 2-13 压力为 15 MPa 时，(A) CH_4 和 (B) 水在垂直于疏水性 SiO_2 孔隙表面的 Y 方向上的数量密度分布曲线。(C) 疏水性 SiO_2 孔隙表面的水/ CH_4 膜示意图
Fig 2-13 Quantity density distribution curves of (A) CH_4 and (B) water molecules in the Y-direction perpendicular to the hydrophobic SiO_2 pore surface at a pressure of 15 MPa. (C) Schematic of the water/ CH_4 film on the hydrophobic SiO_2 pore surface

甲烷分子最初吸附在疏水 SiO_2 表面，当外侧施加的压力传导到孔隙内部的水分子时，一些水分子将会突破吸附在孔隙上 SiO_2 表面的 CH_4 层从孔隙内部区域流出来，与此同时，下表面的 CH_4 分子不断渗入孔隙内部。如图 2-14 结果所示，在压力为 10MPa 时，同样也能观察到这种对流传质情况，以上模拟结果表明在水合物与上层孔隙表面之间的间隙中形成了水膜（图 2-14C 中的黑框），在水合物与下层孔隙表面之间的间隙中形成了气膜（图 2-14C 中的红框）。

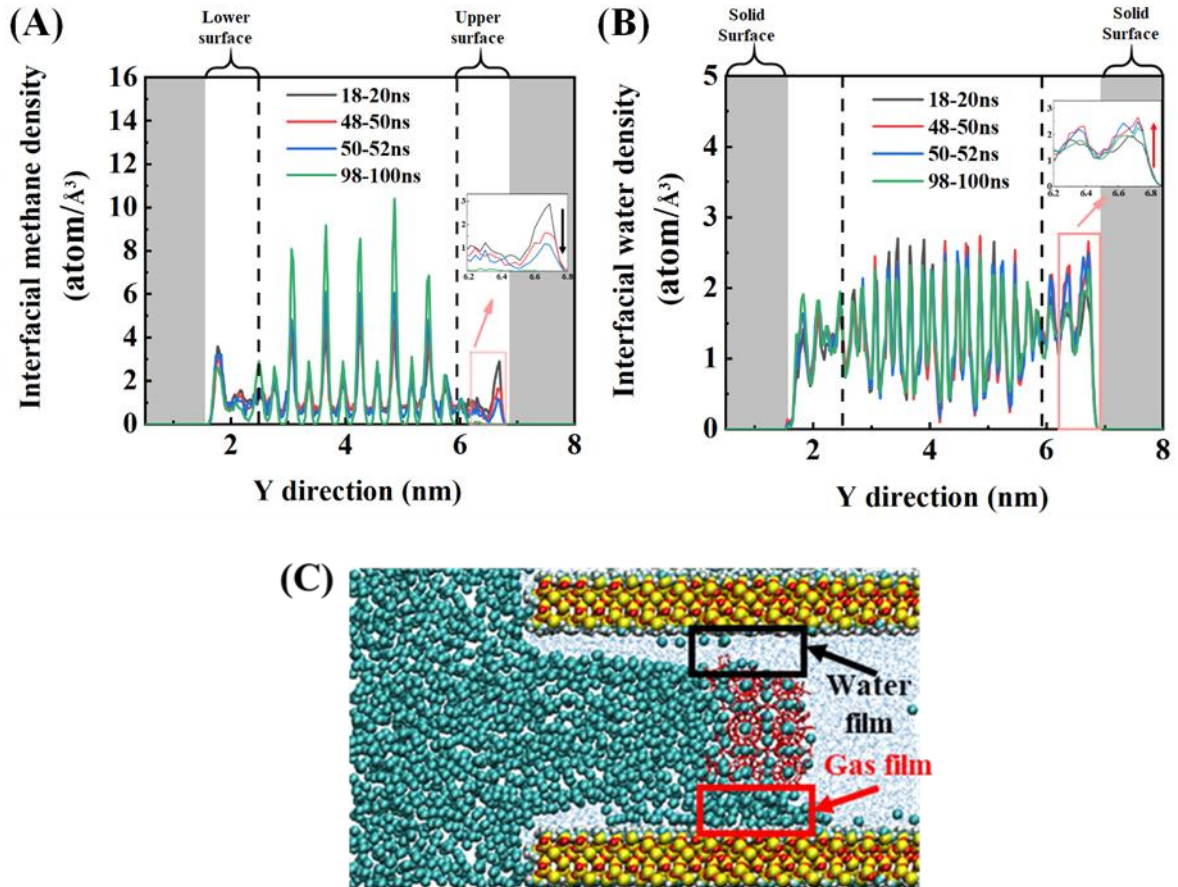


图 2-14 压力为 15MPa 时，(A) CH_4 和(B)水分子在垂直于疏水性 SiO_2 孔隙表面的 Y 方向上的数量密度分布曲线

Figure 2-14 Number density distribution curves of (A) CH_4 and (B) water molecules in the Y-direction perpendicular to the hydrophobic SiO_2 pore surface at a pressure of 15 MPa

上述结果表明，发生对流传质是 CH_4 从气体源转移到疏水性 SiO_2 孔隙内部区域的关键现象。对于亲水性 SiO_2 孔隙内，由于水合物与亲水性 SiO_2 孔壁之间的间隙区域比较狭窄且表面吸附水形成的水膜稳定性较强，因此对流传质是不可能发生。而疏水性 SiO_2 孔隙内的情况则完全不同。图 2-15B、C 显示了在压力为 15 MPa 时，不同位置的水合物与疏水性 SiO_2 孔隙壁之间的间隙厚度 (D_{h-w})。可以看出，疏水性 SiO_2 孔隙内间隙厚度相对较大，相比于亲水性 SiO_2 孔隙内，其中存在许多相连的通道，供 CH_4 分子

在水合物和疏水性孔隙壁之间的间隙区域通过。尤其是在孔隙下表面形成的 CH_4 膜，其平均距离可达 1.85nm ，这远远大于 CH_4 的直径 (0.38nm)。疏水性 SiO_2 孔隙内在 10MPa 压力下也有类似现象。

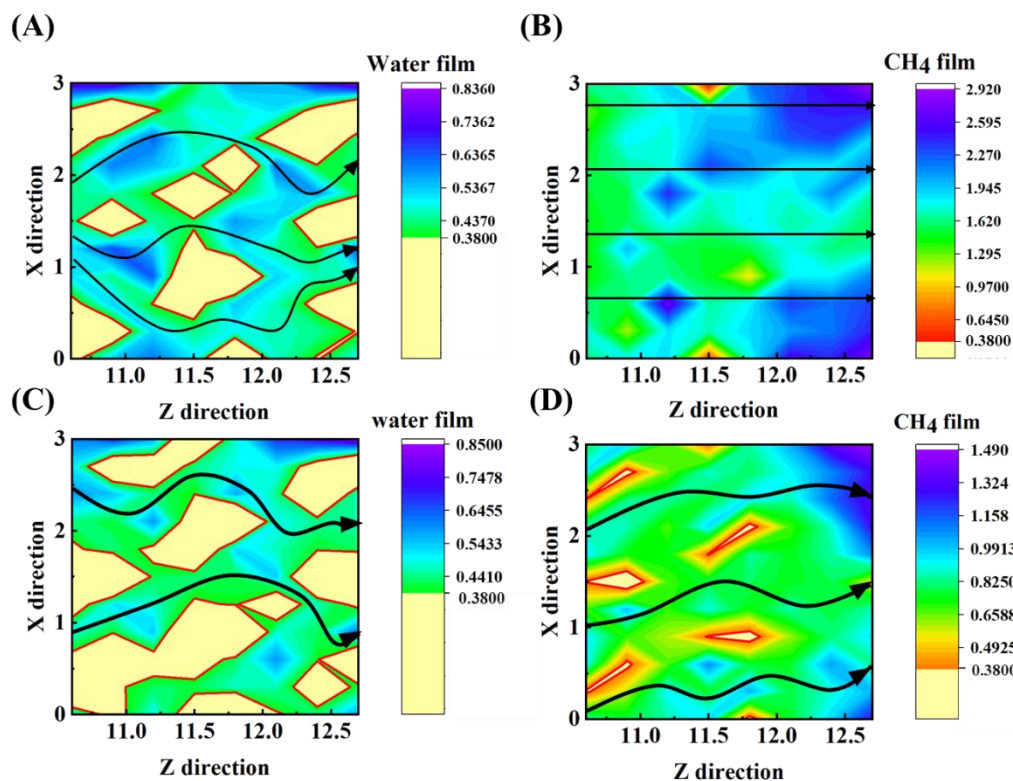


图 2-15 压力为 15MPa 下，疏水性 SiO_2 孔隙中 (A) 上表面/(B) 下表面不同位置的水/ CH_4 膜厚度等值线图。压力为 10MPa 下，疏水性 SiO_2 孔隙中 (C) 上表面/(D) 下表面不同位置的水/ CH_4 膜厚度等值线图

Figure 2-15 Contour plots of water/ CH_4 film thickness at different locations on the (A) upper surface/(B) lower surface of hydrophobic SiO_2 pores at a pressure of 15MPa . Contour plots of water/ CH_4 film thickness at different locations on the (C) upper surface/(D) lower surface in hydrophobic SiO_2 pores at a pressure of 10MPa .

X-Z 平面与孔隙表面平行，其中 Z 轴为 CH_4 从气源渗入的方向。 10.6nm 和 12.7nm 是已形成水合物在 Z 轴上投影的初始值和终止值。X 轴是与 Z 轴垂直的方向，其中 0 和 3nm 是已形成水合物在 X 轴上投影的初始值和终止值。与此同时，通过计算水膜中水分子 AOP 的数值来表征水分子在疏水性 SiO_2 孔隙表面的状态。如图 2-16B 所示，当压力为 10MPa 时，上/下表面水分子的 AOP 值分别为 0.52 和 0.44，当压力增加到 15MPa 时，孔隙上表面水膜的 AOP 值为 0.52，而在下表面，由于水合物与疏水性孔隙壁之间的间隙几乎被纯 CH_4 占据，因此没有计算 AOP 值。通过观察水膜中 AOP 数值可以发现，在两种压力下，疏水表面水膜的状态接近于自由水 ($\text{AOP} = 0.8$)，这表明疏水表面上的吸附水倾向于像自由水一样，应该很容易迁移到疏水性孔隙中。疏水性孔隙上水膜

的 MSD 值也支持这一结论。如图 2-16C 所示, 疏水性孔隙上水分子的 MSD 值远远高于亲水性孔隙上的 MSD 值。此外, 在模拟时间为 108 ns 时 (图 2-16A 中部), 水分子的扩散速度显著提升, 在 15 MPa 的压力下, 水分子的扩散速度会大于自由水的扩散速度, 如 MSD 的突然增加 (图 2-15C 中的红色箭头) 所示。根据上述结果, 可以得出结论: 水合物与 SiO_2 孔隙壁之间相对较大的间隙以及 CH_4 /水膜与疏水性 SiO_2 表面之间较弱的相互作用是 CH_4 从气源转移到孔隙内部区域的两个关键因素。

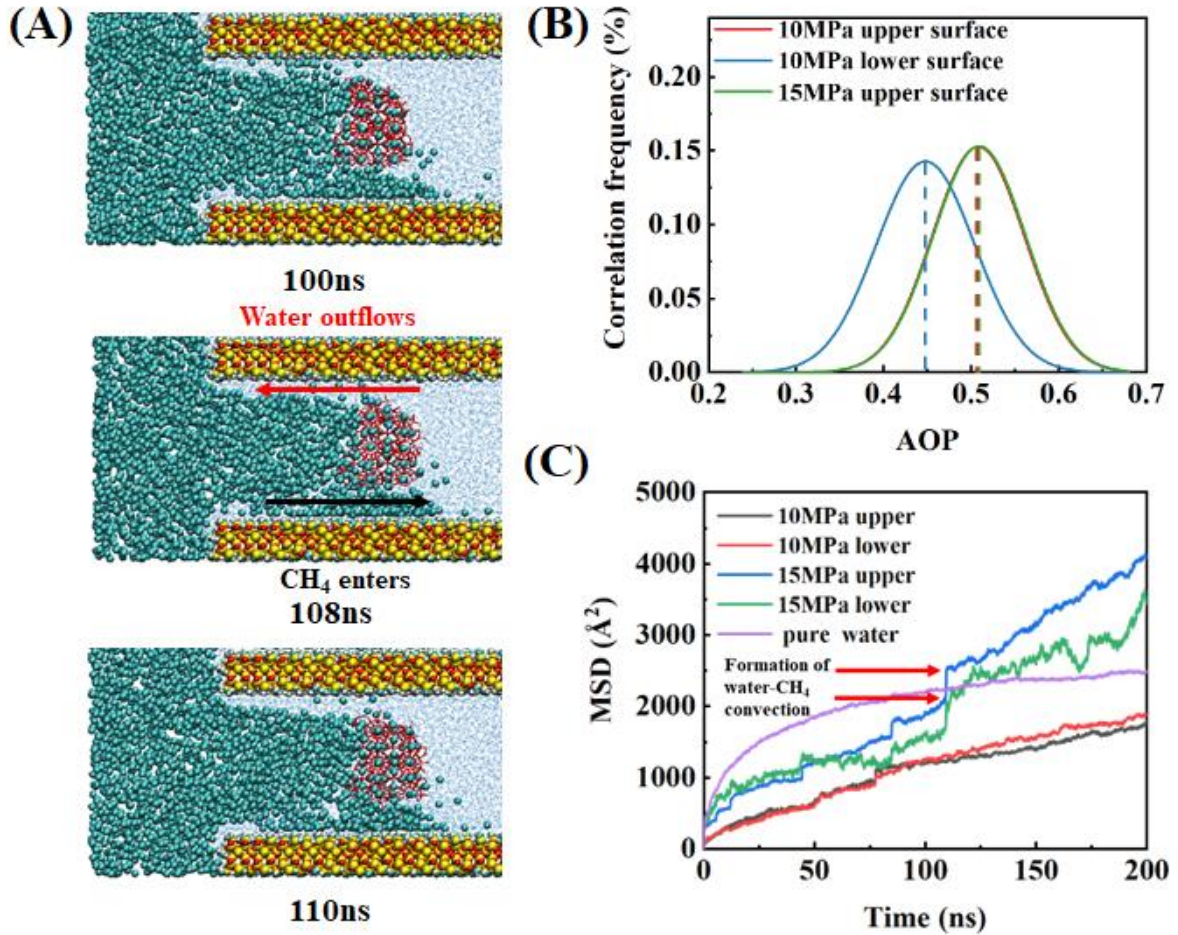


图 2-16 (A) 15 MPa 时孔隙内形成气液对流形成的模拟快照。(B)在 10MPa 和 15MPa 时孔隙表面水分子 AOP 值分布。(C)在 10MPa 和 15MPa 时孔隙表面纯水和膜的水 MSD 的变化曲线

Figure 2-16 (A) Simulated snapshots of gas-liquid convection formation within the pore space at 15 MPa. (B) AOP values of water molecules on the pore surface at 10 MPa and 15 MPa. (C) Variation curves of MSD of pure water and water film on the pore surface at 10 MPa and 15 MPa.

2.4 本章小结

总而言之, 通过 MD 模拟研究了亲水性 SiO_2 孔隙和疏水性 SiO_2 孔隙中天然气水合物的形成。由上述模拟结果表明, 气源中的 CH_4 可在高压条件下渗入沉积物孔隙, 从而

在孔隙前端形成 CH_4 -水界面。随后，水合物会优先在 CH_4 -水界面附近成核，并逐渐长大到达孔壁。在孔隙前端形成的水合物往往会阻止气源中的 CH_4 进一步渗入孔隙内部区域。特别是对于亲水性 SiO_2 孔隙，在形成的水合物和孔隙壁之间存在一层薄而坚固的水膜，它是阻碍气源中 CH_4 向孔隙内部转移的关键微结构。因此，孔隙内部的大量水分子无法再转化为水合物晶核。而对于疏水性 SiO_2 孔隙内，在形成的水合物和孔隙壁之间存在一层气膜。由于这层气膜相对较厚且稳定性较弱，当对气源中的 CH_4 施加高压时， CH_4 会冲破气膜向孔隙内部区流动，而孔隙中的水则向外流动。这种对流传递导致 CH_4 不断渗入以及孔隙中水合物的成核/生长。总之，这项研究有助于深入了解不同润湿性储层中天然气水合物的形成。

第3章 蒙脱石孔隙中甲烷水合物的形成机制

在海底沉积物水合物储层中，有机质（干酪根，沥青等）和无机物质（粘土矿物，石英，碳酸盐等）共同存在^[21, 124-126]。在海底水合物储层，有机物含量相对较少，仅占1%到10%，而主要成分是粘土矿物和石英，它们的比例在70%到90%之间^[127, 128]。这些粘土矿物^[129, 130]，特别是伊利石、高岭石和蒙脱石，是海底沉积物中的重要组成部分，它们具有显著的吸水性和在水中的膨胀性，对水合物的形成和储存起着关键作用。在这些粘土矿物中，蒙脱石因其突出的物理和化学性质^[131]，经常被选为研究海底水合物储层特性的代表性矿物。而且与上节石英相比，其蒙脱石主要存在三点不同：①由于蒙脱石本身呈负电性，其中的带电性质会影响水合物形成及分布情况；②蒙脱石颗粒尺寸更小、更精细、更倾向于形成微观尺度的小颗粒，这些粒径极小的粘土颗粒很大程度上有助于孔表面积的发展。③在海洋沉积物孔隙中含有盐离子，其表面性质和盐度不仅影响海洋天然气水合物的形成过程，而且影响蒙脱石表面的水合作用，使得结合水随着盐度的变化而显著变化。因此，除了盐度的直接影响外，考虑结合水对水合物生成条件的影响，对研究天然含盐海底沉积物中水合物的成核生长具有重要研究意义。

蒙脱石是层状铝硅酸盐矿物。一层蒙脱石由两层硅氧四面体与一层铝氧（氢）八面体组成，如下图所示。晶体结构式为 $M_x(H_2O)_n[(Al_{2-x}Mg_x)[[(SiAl)_4O_{10}](OH)_2]$ ，其中 M 为层间可交换阳离子，主要为 Na^+ 等。其结构属于单斜晶系 $C2/m$ 空间群，对称型为 L^2PC ；晶格常数 $a \approx 5.23$ 埃（ $\text{\AA}$ ）（ $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$ ）， $b \approx 9.06\text{\AA}$ ， c 值受层间水分子的数量以及可交换阳离子种类的影响而有所差异。蒙脱石结构如下图 3-1 所示。

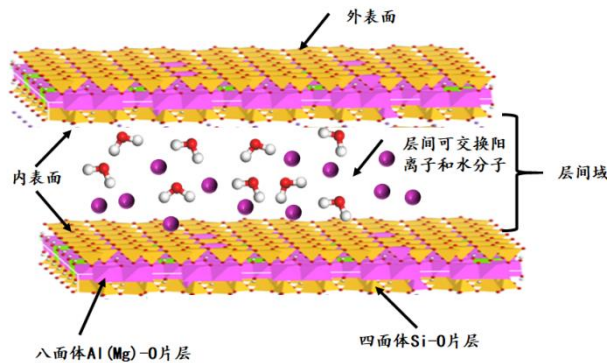


图 3-1 蒙脱石晶体结构示意图

Figure 3-1 Schematic Structure of Montmorillonite Crystals

其中上图中的硅氧四面体式硅酸盐矿物的基本单元，其是由一个四价硅离子(Si^{4+})等距离的配位上四个氧离子(O^{2-})，如图 3-2 (A) 所示，每一个硅氧四面体中有三个底面氧位于同一平面上，另一个顶氧位于顶端；硅氧四面体片是由每一个硅氧四面体底部的三个底氧与相邻三个硅氧四面体公用而连接成六边环的硅氧片，如图 3-2 (B) 所示；铝（镁等）氧（羟基）八面体（图 3-2 (C)）是以铝（镁等）为中心，并与四面体片中的四个顶氧和同一平面的两个羟基组成铝（镁）氧（羟基）八面体，这些八面体彼此借 O^- (OH) 与相邻八面体中心原子配位相连组成铝（镁）氧（羟基）八面体片，如图 3-2 (D)。蒙脱石中的四面体片及八面体片存在类质同象替代。这些替代的结果使得蒙脱石片带上负电荷。通常片层上电荷绝大部分是由于八面体中不同价阳离子的替代产生，如八面体中的铝(Al^{3+})常被镁(Mg^{2+})等离子替代，只有较少部分来自于四面体中的替代，如铝(Al^{3+})替代四面体中的硅(Si^{4+})。这种替代引起的蒙脱石的电荷不平衡主要由层间阳离子来平衡中和，如蒙脱石层间吸附钠离子(Na^+)、钙离子(Ca^{2+})等阳离子。通常这些层间交换阳离子是以水化状态出现。本节采用 Na^+ 来平衡蒙脱石的负电性，使体系整体呈现电中性。

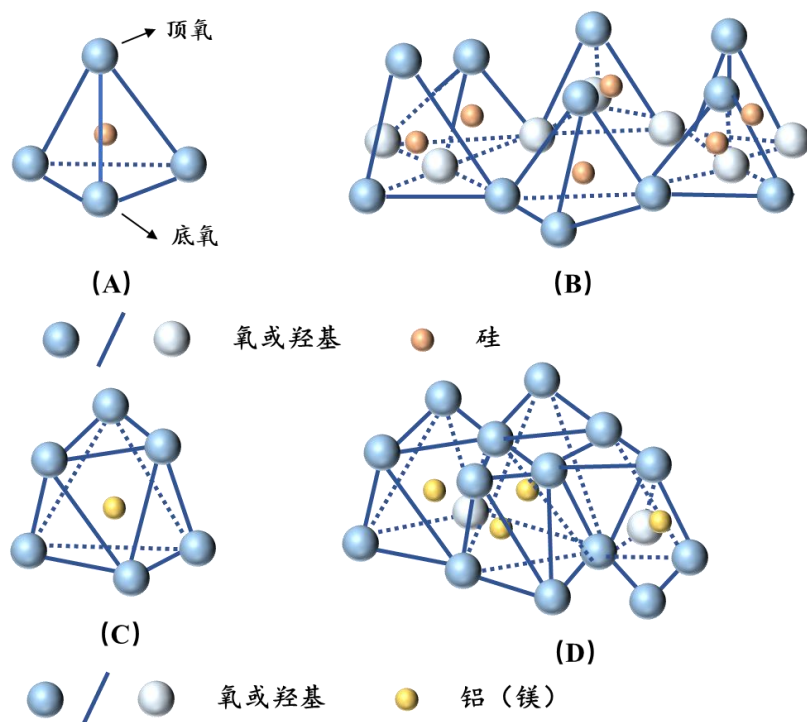


图 3-2 黏土层片的基本结构 (A) 硅氧四面体 (B) 硅氧四面体片 (C) 铝（镁、铁）氧（羟基）八面体 (D) 铝（镁、铁）氧（羟基）八面体片

Figure 3-2 Basic structure of clay lamellae (A) silica-oxygen tetrahedron (B) silica-oxygen tetrahedral sheet (C) aluminum (magnesium, iron) oxygen (hydroxyl) octahedron (D) aluminum (magnesium, iron) oxygen (hydroxyl) octahedral sheet

3.1 模拟设置

本章采用分子动力学模拟研究蒙脱石表面性质对甲烷水合物成核生长的影响，首先根据 Clay Mineral Society 的标准蒙脱石数据库，构建典型的 Na-钠基蒙脱石结构，使用 GROMACS 软件包进行分子动力学模拟研究。本研究构建了以下两种模型：明确蒙脱石矿物层间域中水合物的成核位置及蒙脱石表面区域各分子赋存状态，其中蒙脱石和 Na 离子采用 CLAYFF 力场，H₂O 采用 TIP4P2005/ice 力场，CH₄ 采用 OPLAS-UA 联合原子力场。已有大量研究表明，CLAYFF-OPLS 力场能够很好地耦合，而且对甲烷水合物的模拟结果与实验相符。为模拟生成的晶体结构首先定义它的单胞结构，然后通过 Materials studio 软件进行超胞，并根据其需要数目，将它沿着每个晶格矢量翻译多次，钠基蒙脱石的单胞的电荷数及元素参数如表 3-1 所示。

表 3-1 蒙脱石单胞的元素组成及原子电荷
Table 3-1 Elemental Composition and Atomic Charges of Montmorillonite Monoliths

Layer	Element	Charge(q, e)
Tetrahedral	O	-0.800
	Si	1.200
	Al	0.200
Apical	O	-1.000
Octahedral	O	3.5532
	H	3.5532
	Al	3.5532
	Mg	2.000
Cation	Na	1.000

分子动力学模拟采用经典的 Born 能量模型，其中原子间的相互作用包括长程的静电作用和短程的范德华作用。长程静电力采用 Ewald 求和法，收敛精度为 10^{-4} 。短程范德华作用采用 Lennard-Jones 方程，截断半径为 10 Å。模型采用三维周期性边界条件，在模拟过程中采用 Verlet-Leapfrog 算法求解运动方程，其余参数设置与第二章模拟部分

一致。这两个模型的具体模拟细节如下：

模型 I 包含一层 CH_4 气源、液态水和蒙脱石孔隙（如图 3-3 所示）。具体来说，沉积物孔隙由两个尺寸为 $3.20 \text{ nm} \times 1.30 \text{ nm} \times 11.00 \text{ nm}$ 的蒙脱石表面、6044 个液态水和 181 个甲烷组成。模拟温度为 300 K 进行 NVT 系综弛豫，此时氦板上不施加弹簧力。随后，将模拟温度降为 250 K 并对氦板施加 $4000 \text{ KJ}/(\text{mol} \cdot \text{nm}^2)$ 的弹簧力。

模型 II 用于模拟孔隙前端水合物形成后气源处 CH_4 向孔隙内部进行渗透的模拟过程，为此在两个二氧化硅表面之间预设一个 sI 水合物晶核。模拟全程在 NPT 系综下进行，其中模拟温度设定为 250 K，压力为 15MPa、25Mpa。

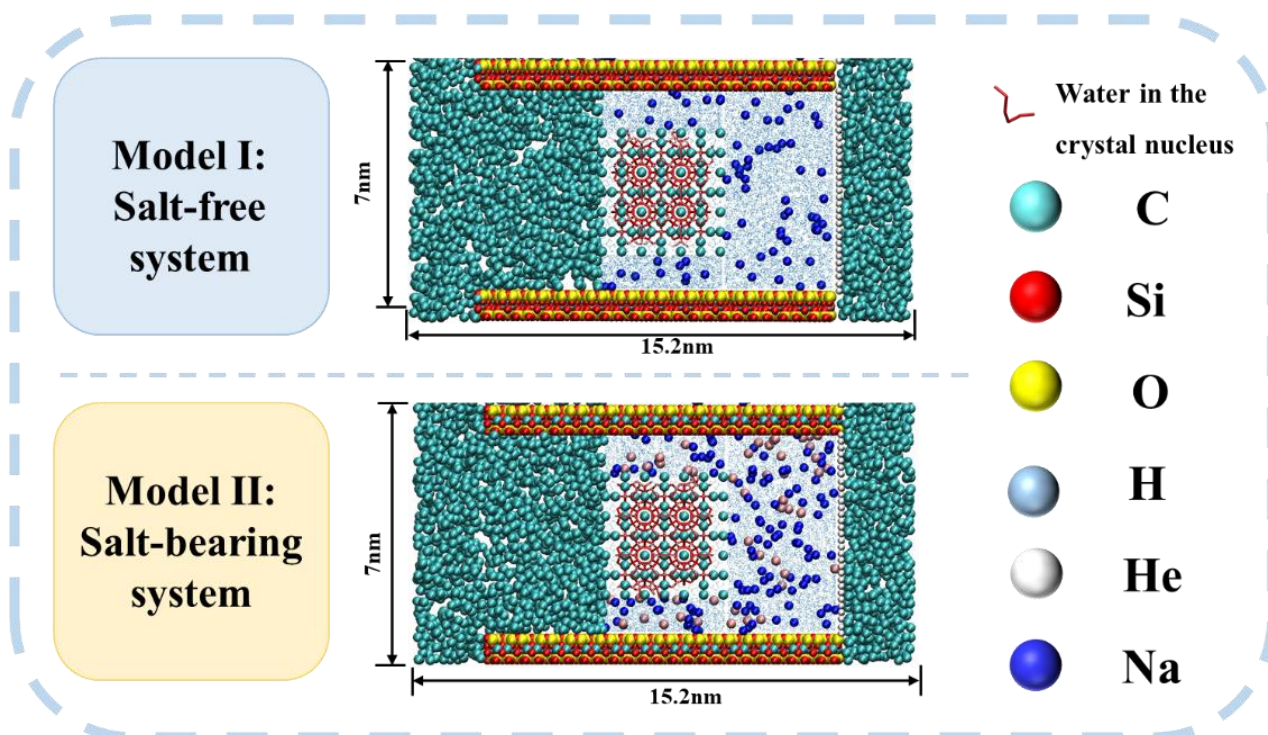


图 3-3 构建蒙脱石模型示意图，青色球体代表碳元素，红色球体代表硅元素，黄色球体代表氧元素，浅蓝色球体代表氢元素，白色球体代表氦气元素，深蓝色球体代表钠元素

Figure 3-3 Schematic diagram for modeling montmorillonite, with cyan spheres representing the element carbon, red spheres representing the element silicon, yellow spheres representing the element oxygen, light blue spheres representing the element hydrogen, white spheres representing the element helium, and dark blue spheres representing the element sodium

3.2 蒙脱石孔隙表面影响水合物的微观赋存状态

在第 2 章结果表明。在两种压力下亲水性二氧化硅孔隙无法传质甲烷，而疏水性二氧化硅孔隙内可传质甲烷，由于蒙脱石的复杂带电性会影响水分子和甲烷分子的扩散能力，因此，我们进行两组分子动力学模拟研究蒙脱石对甲烷水合物成核的影响，如图 3-4A、B 展示了在 10MPa、15MPa 两种压力下蒙脱石体系中甲烷沿孔隙传质形貌随时间

的演变,在压力为 10MPa、15MPa 时,甲烷分子均无法传质至蒙脱石孔隙内侧,而孔隙后侧甲烷浓度发生微小波动,这是是由水合物表面分解又形成快速形成。总体而言,CH₄ 分子很少能通过水合物与蒙脱石孔隙壁之间的间隙进入蒙脱石孔隙内部区域。图 3-4C 也说明了这一现象,亲水性 SiO₂ 孔隙内部的水溶液中 CH₄ 浓度始终保持在极低水平(CH₄ 与水的摩尔比约 0.001),使得天然气水合物难以成核和生长。

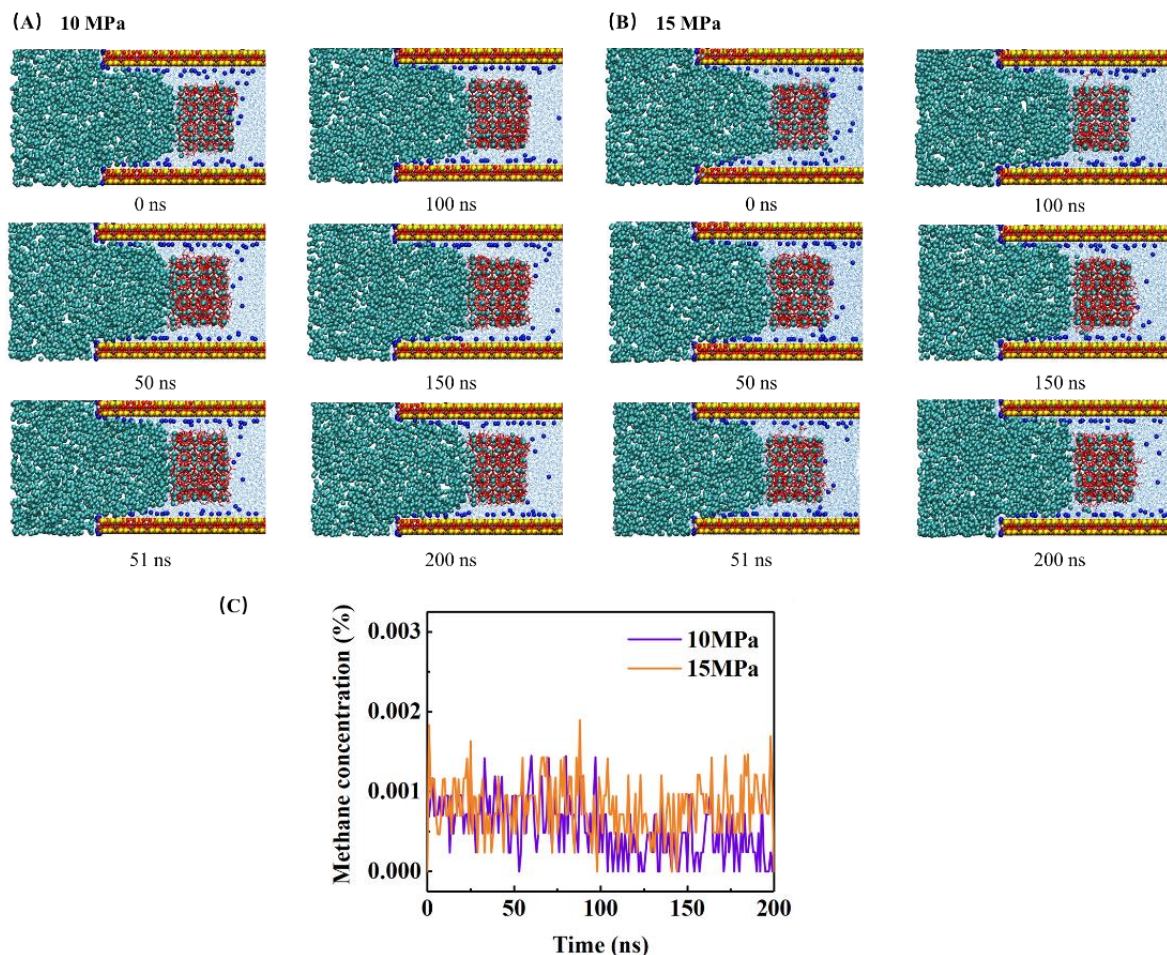


图 3-4 通过模拟得到的蒙脱石孔隙中 CH₄ 在压力分别为 (A) 10 MPa (B) 15 MPa 时甲烷扩散的模拟快照。(C)蒙脱石孔隙内液相中 CH₄ 浓度随时间变化的曲线

Figure 3-4 Simulated snapshots of CH₄ diffusion in montmorillonite pores at pressures of (A) 10 MPa (B) 15 MPa obtained by simulation. (C) Curve of CH₄ concentration in the liquid phase in montmorillonite pores as a function of time

上述结果表明,CH₄ 无法通过水合物与蒙脱石孔隙之间的间隙区域渗入孔隙。这一现象应该与蒙脱石表面吸附钠离子及水分子性质有关。在此,我们计算了垂直于亲水性孔隙壁上水分子、CH₄ 及钠离子的数量密度。如图 3-5A、C 所示,水分子密度在蒙脱石孔隙壁(用灰条表示)附近有一个明显的峰值,这表明蒙脱石表面吸附一层钠离子形成双电层结构,而该区域的离子对水的吸引能力很强。如图 3-5B 曲线所示,蒙脱石孔隙表面的 CH₄ 密度极低。这表明水合物与蒙脱石孔隙壁之间的空隙几乎被蒙脱石与吸附的

钠离子形成的双电层及水层填满，其中水层由大量被钠离子束缚的水分子和极少量的 CH_4 组成，如图 3-5D 所示。

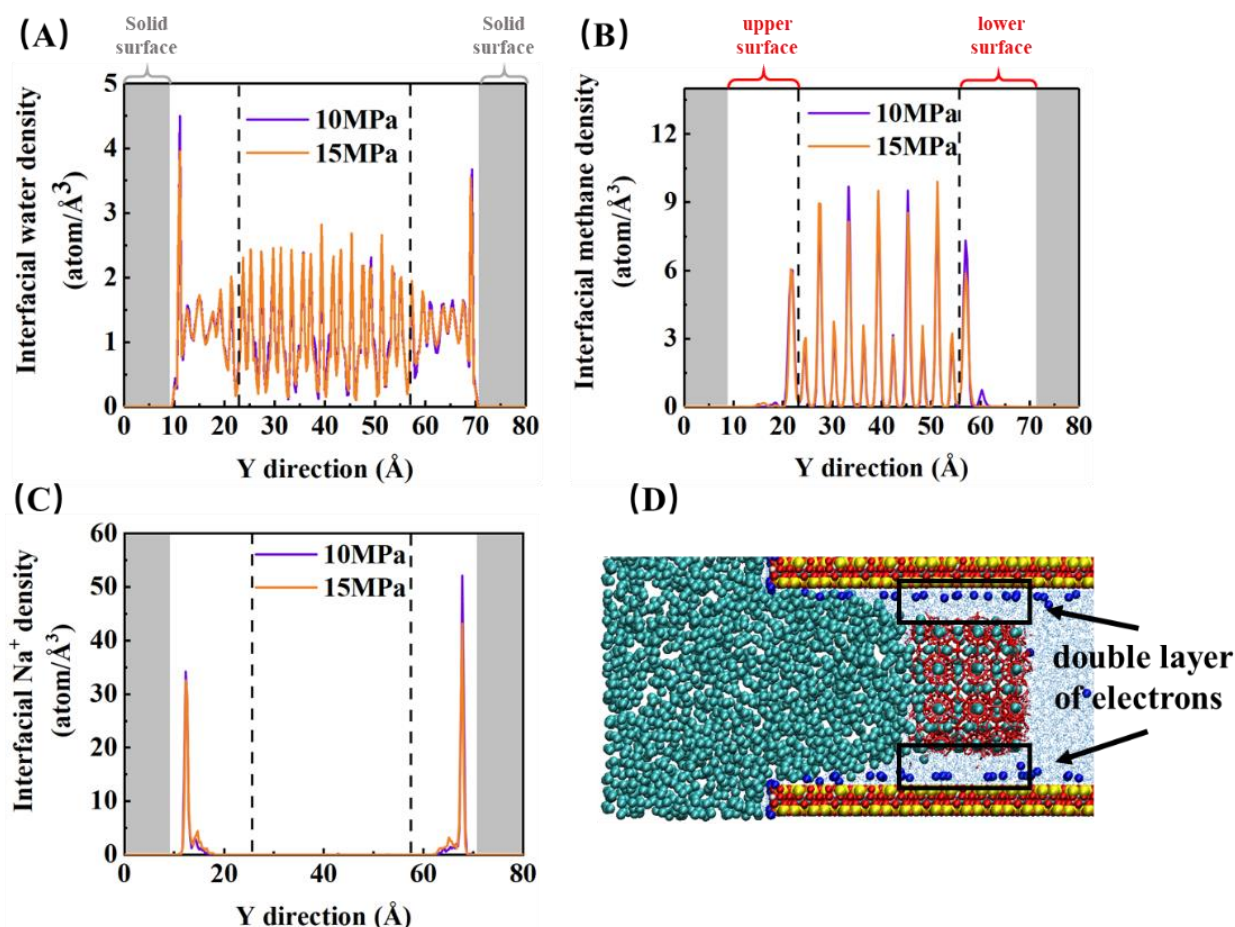


图 3-5 (A)水分子和(B) CH_4 (C) Na^+ 在垂直于蒙脱石孔隙壁的 Y 方向上的数量密度分布曲线。(D)蒙脱石表面双电层及形成示意图

Figure 3-5 Quantity density distribution curves of (A) water molecules and (B) CH_4 (C) Na^+ in the Y direction perpendicular to the montmorillonite pore wall. (D) Schematic diagram of the double electric layer on the surface of montmorillonite and its formation

上述结果表明，蒙脱石孔隙表面与离子吸附形成双电层。图 3-6 显示了在压力为 10MPa、15 MPa 时，不同位置的水合物与蒙脱石孔隙壁之间的间隙厚度 (D_{h-w})。虽然与亲水性 SiO_2 孔隙甲烷传质结果相似——即两种压力下，甲烷均无法传质进入孔隙后侧。相比于亲水性 SiO_2 孔隙内，由于水合物与亲水性孔壁之间的间隙区域比较狭窄且孔壁表面吸附水形成的水膜稳定性较强，因此甲烷无法传质与孔隙后侧。而蒙脱石孔隙内的情况则与此不同。可以看出，蒙脱石孔隙内间隙厚度相对较大，相比于亲水性 SiO_2 孔隙内，其中存在许多相连的通道，供 CH_4 分子在水合物和蒙脱石孔隙壁之间的间隙区域通过。尤其是在蒙脱石孔隙表面形成的双电层，这使得水合物与孔壁距离增加，其平均距离可达 0.44nm，这远大于 CH_4 的直径 (0.38nm)。

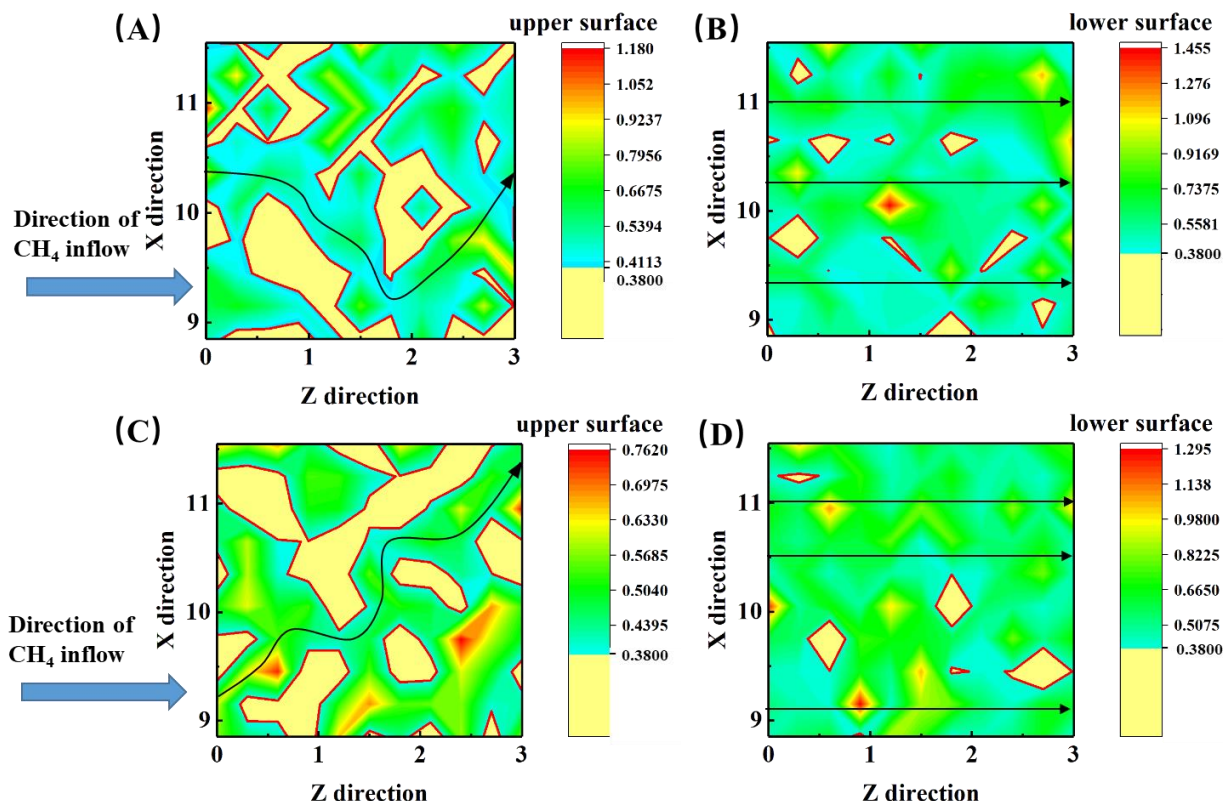


图 3-6 在压力为 10MPa(A)上表面和(B)下表面不同位置和模拟时间的水合物距蒙脱石孔隙厚度等值线图。在压力为 15MPa(C)上表面和(D)下表面不同位置和模拟时间的水合物距蒙脱石孔隙厚度等值线图

Figure 3-6 Contour plots of hydrate thickness from montmorillonite pores at different locations and simulation times for the upper and lower surfaces at a pressure of 10 MPa (A). Contour plots of hydrate thickness from montmorillonite pores at different locations and simulation times for the upper and lower surfaces at a pressure of 15 MPa (C) and (D)

为了描述已形式天然气水合物与蒙脱石孔隙壁之间存在的双电层影响水分子特性，从图 3-7A 中可以看出，在压力分别为 10MPa 和 15MPa 时，蒙脱石孔隙壁表面水分子的 AOP 值分别为 0.65 和 0.66，其值介于水合物值 (0.1) 和自由水值 (0.8) 之间。因此，有序度为自由水 < 孔隙壁表面水分子 < 水合物。水层中的水分子状态对 CH₄ 的传质具有相对较大的阻力。接下来，我们用平均平方位移 (MSD) 来分析蒙脱石孔隙间水分子的扩散能力。这主要是由于水分子在蒙脱石孔隙表面上受到钠离子束缚能力很强，这严重阻碍了水分子的移动。因此，气源中的 CH₄ 难以通过取代蒙脱石孔隙壁上的钠离子及其周围吸附的水分子，从而难以渗透到孔隙内部区域。根据上述结果，可以得出结论：水合物与蒙脱石孔隙壁之间的间隙区域，蒙脱石与表面吸附的钠离子组成的双电层结构及其钠离子周围吸附的水分子是阻碍 CH₄ 从气源向蒙脱石孔隙内部转移的重要微观结构。

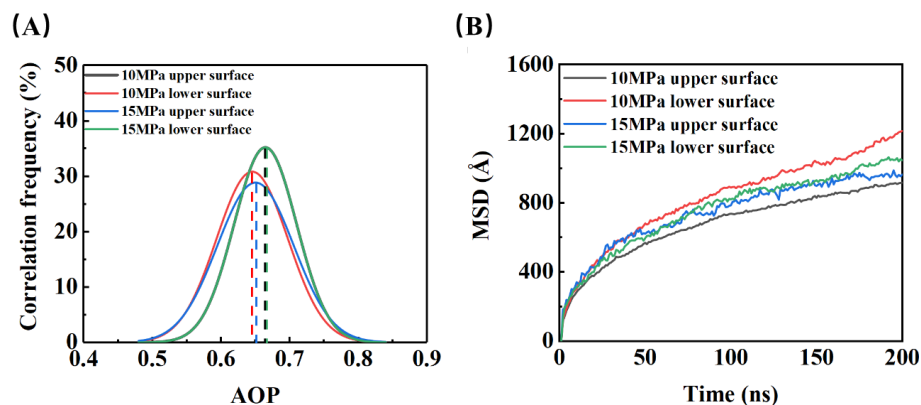


图 3-7 (A) 在 10MPa 和 15MPa 蒙脱石表面水分子 AOP 值。(B)蒙脱石表面水分子 MSD 曲线
 Figure 3-7 (A) AOP values of water molecules on montmorillonite surface at 10 MPa and 15 MPa.
 (B) MSD curves of water molecules on the surface of montmorillonite

蒙脱石表面与水合物之间具有较大的间隙，这是由于蒙脱石表面负电性，吸附钠离子形成双电层，对周围水分子束缚能力较强，使得 CH_4 无法向孔隙后侧传质。为了模拟海洋含盐环境，加入 3.5%wt 的 NaCl 盐离子，并且我们进行了两次分子动力学模拟。

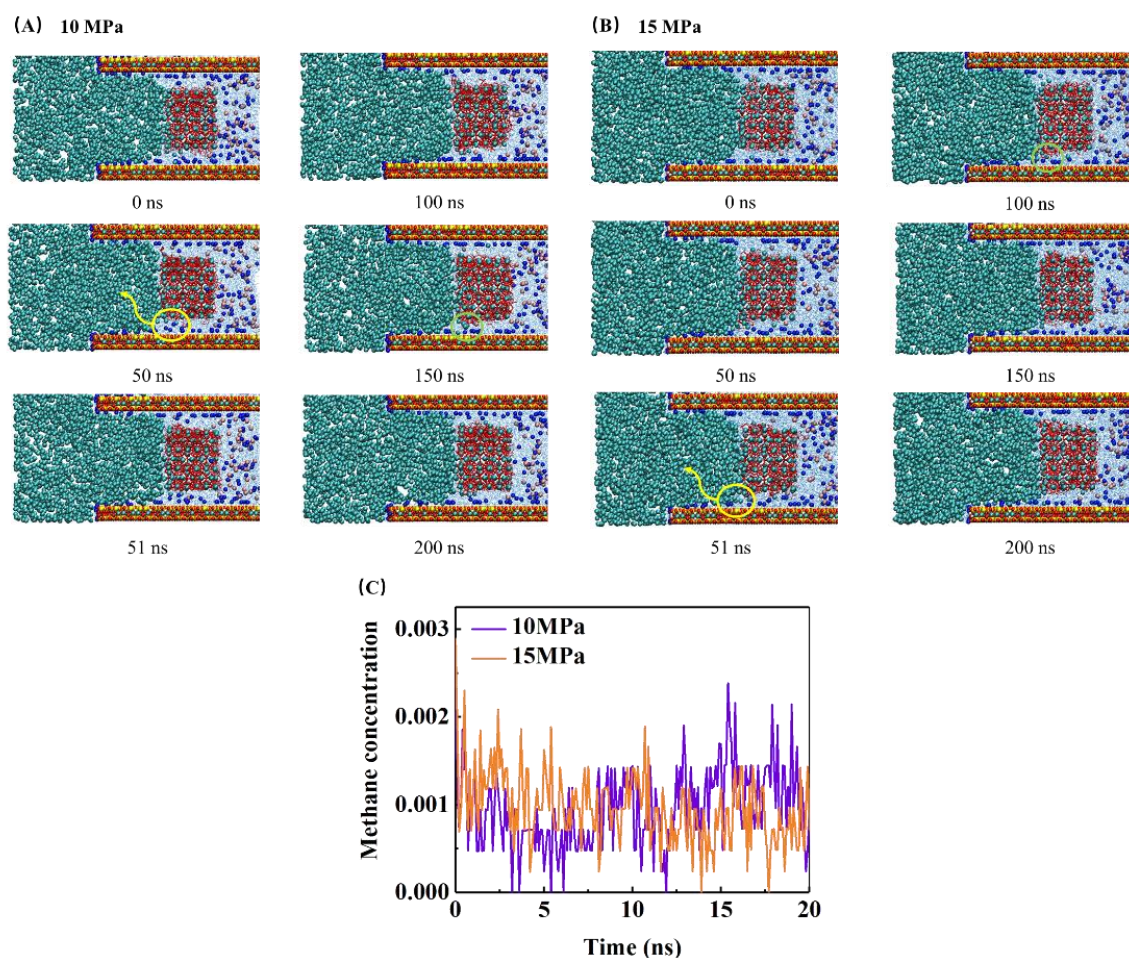


图 3-8 (A) 10 MPa (B) 15 MPa 时甲烷扩散模拟快照。(C)孔隙内液相中 CH_4 浓度随时间变化曲线
 Figure 3-8 (A) Snapshots of methane diffusion simulation at 10 MPa (B) 15 MPa. (C) Curve of CH_4 concentration in the liquid phase in the pore as a function of time

图 3-8A、B 显示了盐离子-蒙脱石孔隙体系中水合物生长的模拟快照。可以看出，在 10MPa、15MPa 两种压力下，CH₄ 分子部分进入水合物与蒙脱石孔隙壁之间的空隙，然后一部分 CH₄ 返回气相之中（如黄色圆圈所示），另一部分迁移到水合物表面形成水合物（如绿色圆圈所示）。总体而言，CH₄ 分子很难能通过水合物与孔隙壁之间的间隙进入盐离子-蒙脱石孔隙内部区域。图 3-8C 也说明了这一现象，盐离子-蒙脱石孔隙内部水溶液中 CH₄ 浓度始终保持在极低水平（即 CH₄ 与水的摩尔比约 0.001），使得天然气水合物难以继续生长。

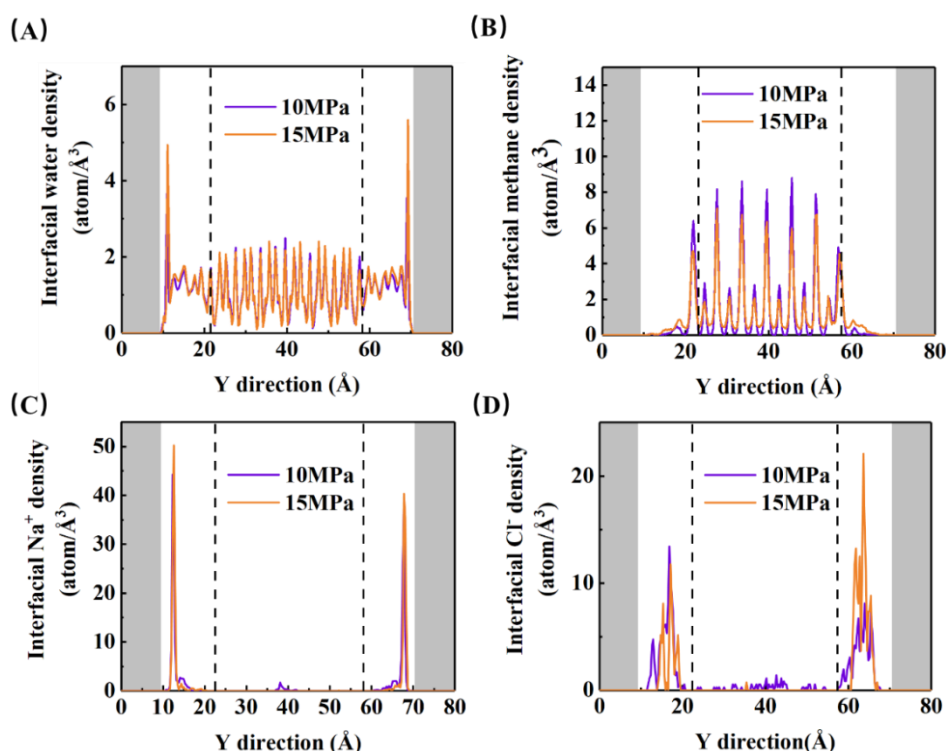


图 3-9 (A)水分子和(B)CH₄(C)Na⁺(D)Cl⁻在垂直于盐离子-蒙脱石孔隙壁的 Y 方向上的数量密度分布变化曲线

Figure 3-9 Variation curves of the number density distribution of (A) water molecules and (B) CH₄ (C) Na⁺ (D) Cl⁻ in the Y direction perpendicular to the salt ion-montmorillonite pore wall

上述结果表明，盐离子-蒙脱石孔隙间间隙仍不允许 CH₄ 渗入孔隙内部区域。为了解释这种现象，我们通过计算各个元素的数密度，优先分析了孔隙前端形成的水合物与蒙脱石孔隙壁间隙内的成分。图 3-9C、D 表明了蒙脱石孔隙表面 Na⁺/Cl⁻的数量密度分布。在 10MPa 的压力下，由于蒙脱石整体呈电负性，在表面吸引一层 Na⁺，进而构成双电层的吸附层（Stern 层），而表面多余的 Na⁺由于正负电荷吸引，又会在吸附一些 Cl⁻使表面整体呈电中性，形成双电层中的扩散层（diffuse 层），与此同时，两层中的钠离子还有可能由于离子水化作用吸附周围的水分子，使得水分子在蒙脱石表面大量存在，但空

间限制使得蒙脱石表面几乎难以存在甲烷分子，此现象从图 3-9A、B 结果同样支持这一理论，并且压力为 15MPa 时，水合物与蒙脱石孔隙壁间隙内成分趋势相同。

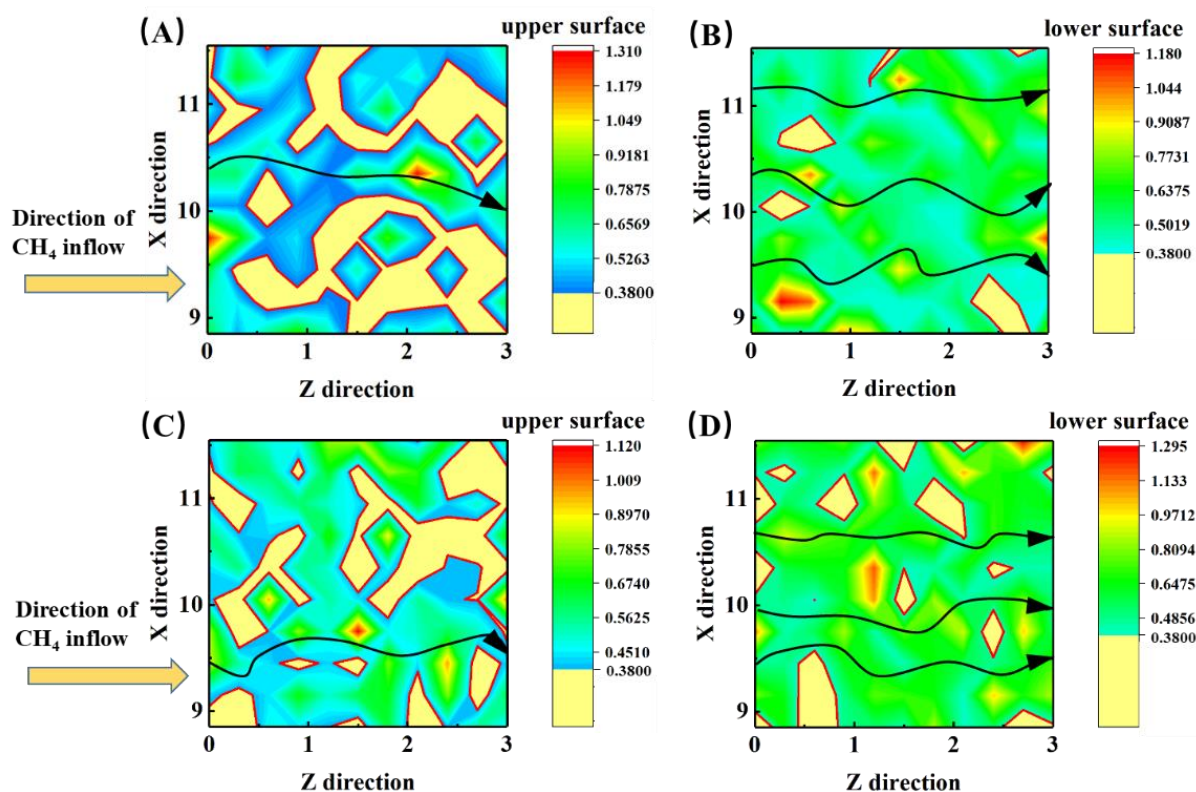


图 3-10 在压力为 10MPa 下，离子-蒙脱石孔隙体系中(A)上表面和(B)下表面不同位置和模拟时间的水合物距孔隙壁厚度等高线图。在压力为 15MPa，离子-蒙脱石孔隙体系中(C)上表面和(D)下表面不同位置和模拟时间的水合物距孔隙壁厚度等高线图

Figure 3-10 Contour plots of the thickness of hydrate from the pore wall at different locations and simulation times for the upper surface of (A) and the lower surface of (B) in the ion-montmorillonite pore system at a pressure of 10 MPa. Contour plots of the thickness of hydrate from the pore wall at different locations and simulation times for the upper surface of (C) and the lower surface of (D) in the ion-montmorillonite pore system at a pressure of 15 MPa

图 3-10A、B 表明了压力条件为 10 MPa 时，不同位置的水合物与盐离子-蒙脱石孔隙壁之间的间隙厚度 (D_{h-w})。从等高线图可以看出，盐离子-蒙脱石孔隙壁之间间隙厚度相对较大，即使之间存在许多相连的通道，其平均距离可达 0.57nm，这远大于 CH₄ 的直径 (0.38nm)，完全满足 CH₄ 分子在水合物和盐离子-蒙脱石孔隙壁之间的间隙区域通过，但甲烷分子仍然传质不过去。在 10 MPa 压力下，盐离子-蒙脱石孔隙体系观察到了类似现象。这与纯蒙脱石孔隙内相同，即使水合物与蒙脱石孔壁之间的间隙区域较宽，以上结果说明了水合物与蒙脱石孔壁之间的较大的间隙不是影响甲烷通过的主要原因。

与此同时，我们通过计算双电层中被束缚的水分子 AOP 数值来表征水分子在盐离子-蒙脱石孔隙表面的状态。如图 3-11A 所示，当压力条件为 10 MPa 时，上/下表面水分

子的 AOP 值分别为 0.64 和 0.66, 当压力增加至 15MPa 时, 孔隙表面水层中水分子的 AOP 值分别为 0.65 和 0.68, 通过观察在两种压力下, 水层中水分子的 AOP 数值, 其结果均介于水合物值 (0.1) 和自由水值 (0.8) 之间, 这表明蒙脱石表面上的水分子由于被离子束缚住, 使得蒙脱石表面水分子相较于自由水更加有序, 随后我们计算的盐离子-蒙脱石孔隙壁表面水分子的 MSD 值也支持这一结论。如图 3-11B 结果所示, 由于盐离子的加入, 使得蒙脱石表面上水分子的 MSD 值小于未加盐离子蒙脱石孔隙表面中水分子的 MSD 值。因此, 可以得出结论: 蒙脱石表面吸附的离子与水分子之间相互作用, 使得水分子被束缚住无法扩散。当加入盐离子时, 离子对于水分子的束缚作用加强, 导致 CH₄ 无法置换出水分子进行传质, 因此蒙脱石表面形成的双电层是阻碍 CH₄ 从气源转移到孔隙内部区域的关键因素。

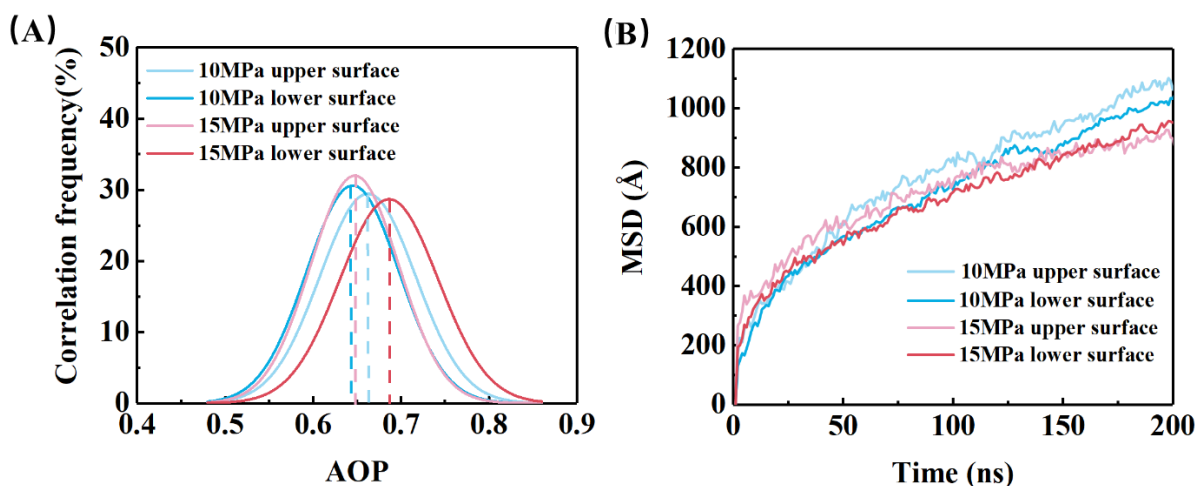


图 3-11 (A) 盐离子-蒙脱石孔隙表面水层中的水分子在 10MPa 和 15MPa 压力下的 AOP 值分布曲线。(B) 盐离子-蒙脱石孔隙体系中, 在 10MPa 和 15MPa 压力下蒙脱石孔隙表面水分子的 MSD 变化曲线图

Figure 3-11 (A) Distribution curves of AOP values of water molecules in the salt-ion-montmorillonite pore surface water layer at 10 MPa and 15 MPa pressures. (B) MSD variation curves of water molecules in montmorillonite pore surface water molecules in salt ion-montmorillonite pore system at 10 MPa and 15 MPa pressures

3.3 本章小结

综上所述, 我们通过 MD 模拟研究对比了纯蒙脱石孔隙体系中和盐离子-蒙脱石孔隙体系中甲烷分子的传质能力。由上述结果表明, 在孔隙前端优先形成的水合物通常会阻碍气源中的 CH₄ 传质进入孔隙内部区域。对于纯蒙脱石孔隙体系来说, 由于蒙脱石整体呈负电性, 为平衡离子电荷, 蒙脱石表面吸附一层钠离子构成双电层中的吸附层 (stern 层), 而多余的钠离子在此吸附氯离子形成双电层中扩散层 (diffuse 层), 双电层的存在

抑制了水合物的生长,导致水合物与蒙脱石孔隙壁之间的间隙远大于甲烷直径(0.38nm)。但甲烷分子仍然无法传质进入孔隙后侧,这是由于在双电层中离子通过水化作用束缚住周围的水分子,使其有序且难以扩散,阻碍气源中 CH_4 向蒙脱石孔隙内部进行传质,因此蒙脱石表面形成的双电层是阻碍甲烷传质的关键微结构,导致即使蒙脱石孔隙内部存在大量水分子仍然无法再转化为天然气水合物晶核。对于盐离子-蒙脱石孔隙体系中,盐离子的加入使蒙脱石表面形成的扩散层对于水分子的束缚能力加剧,使得水分子更加难以扩散,使得气源中 CH_4 更难突破蒙脱石表面水分子,向孔隙内部继续转移。

第4章 盐离子对蒙脱石表面甲烷水合物的影响机制

在天然气水合物海底沉积物中黏土矿物是重要组成部分之一，最具代表性黏土矿物为蒙脱石，蒙脱石具有较强的吸水性，吸水性易膨胀，蒙脱石微观结构的变化，使其从宏观结构上直接表现为变形甚至是开裂，如图 33 所示。因此考虑蒙脱石未开裂表面层间域及开裂后表面层间域两种情况，由于在海底沉积物的孔隙水中含有一些盐离子，这就意味着体系中盐分布发生改变，一是盐离子可扩散可至层间域外，使体系中盐离子维持正常浓度，为方便描述以下称为正常盐离子浓度体系；二是由于蒙脱石开裂处孔隙口处形成水合物使孔隙内的盐离子无法扩散至层间域外侧，从而形成高浓度盐离子区域，以下称为高浓度盐离子体系。据研究人员的研究表明，盐离子造成两方面影响：一部分是由于盐水溶液中的离子能够减少水分子的化学势，使得水分子的盐度能大大影响了天然气水合物生成的热力学。在盐离子浓度非常低的情况下，其可能在一定程度上能够促进水合物的生成。但与此同时，这也可能会造成水溶液中 CH_4 的溶解度降低，随着水溶液中盐离子浓度升高，盐离子对于水合物生成的促进作用逐渐转变为抑制作用。②目前存在采用电阻率法来估算黏土矿物中水合物饱和度，由于黏土矿物的存在，会导致测量沉积物中的导电机制变得异常复杂，除了黏土矿物的孔隙流体中体积导电效应外，黏土矿物表面还存在导电通道所形成的表面导电效应。因此，在天然气水合物成核生长过程中，沉积物的电阻率会受盐离子浓度及分布的影响。具体来讲，在纯水体系中，电流主要通过黏土孔隙流体定向移动进行导电，而水合物是固体其测量的电阻率比孔隙流体大得多，因此水合物一般视为绝缘介质。但是当水合物在孔隙流体中成核并逐渐生长，其会阻塞孔隙流体定向移动产生电流，将会影响导电性，影响程度由水合物的形态、生长速度所决定。然而对于含黏土矿物孔隙含盐离子体系中，由于水合物的成核生长，将会产生排盐效应、水合物生成消耗孔隙中的气体，并且存在将孔隙中的气体通道断塞，使孔隙中流体不在连通，导致沉积物中水合物储层的电阻率降低。由于海底沉积物存在丰富的钠基蒙脱石（Na-MMT），且该表面呈负电性，这些负电性会吸引盐溶液中的 Na^+ ，进而影响盐离子的扩散能力及其分布。因此，由于离子的水合能力和“盐析”双重作用下，它最终会影响水和甲烷的分布及导电能力，本章将探讨钠基蒙脱石在两种盐浓度体系下，对于水合物生长的影响以及盐离子在水合物生长过程中其在黏土孔隙中微观赋存形貌。

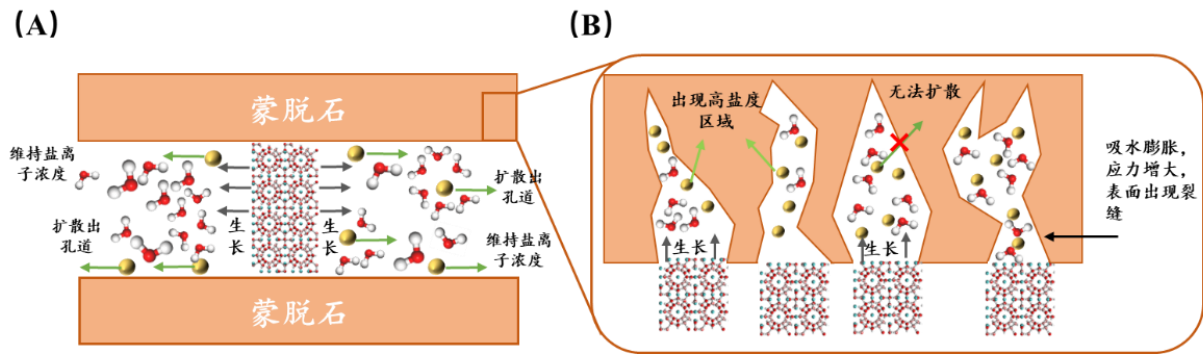


图 4-1 蒙脱石孔隙中形成 (A) 正常盐离子浓度分布 (B) 高浓度盐离子浓度分布的示意图
Figure 4-1 Schematic diagram of the formation in montmorillonite pores of (A) normal salt ion concentration distribution (B) high salt ion concentration distribution

4.1 模拟设置

本节所采用的 Na-蒙脱石仍采用 Material Studio 平台构建，其一般单元化学式为 $(\text{Na})_{0.33}(\text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其表面电荷密度约为 -0.11 C m^{-2} ，通过在层间区域加入阳离子来补偿。首先通过 Material Studio（MS）软件中 Build Crystal 模块导入初始单晶胞结构 3D 模型，其属于单斜晶系 C2/m 空间群，对称型为 L2PC，具体参数如表 4-1 所示。其次以构建的单晶胞为基础，构建超胞 Na 基蒙脱石模型尺寸为 $10a \times 20b \times c$ 。其中 $a \times b$ 方向超级晶胞长度为 $5.23 \text{ nm} \times 18.12 \text{ nm}$ 。

表 4-1 蒙脱石数据参数图
Table 4-1 Parameter Plot of Montmorillonite Data

a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha (^{\circ})$	$\beta (^{\circ})$	$\gamma (^{\circ})$
0.523	0.906	0.960	90	99	90

分子模拟在研究中采用特定的力场是为了模拟分子体系在不同条件下的行为，以更真实地反映实验观察到的现象。不同的分子或离子相互作用在力场下会产生不同的力和能量，因此选择合适的力场对于模拟的准确性至关重要。其中蒙脱石和钠离子采用 CLAYFF 力场，其广泛运用在研究黏土矿物的模拟之中。CLAYFF 力场使用部分带电的原子类型，并将所有相互作用视为非成键的“离子”相互作用，但羟基 O-H 键除外。产生的电荷缺陷（由于 Al_{iii} 与 Mg_{ii} 的同构取代）分布在镁原子和所有第一邻氧原子上，所有伦纳德-琼斯电势引起的相互作用（VdW 相互作用）都被截断，而静电相互作用则采用粒子-网格-埃瓦尔德（PME）方法计算。对于水分子采用 TIP4P2005/ice 力场，其考虑了水分子的极性和氢键形成，而 CH_4 采用 OPLAS-UA 联合原子力场，其中水分子及甲烷分子参数如表 4-2 所示。

表 4-2 蒙脱石、水和甲烷的 Lennard-Jones 相互作用参数和原子电荷
 Table 4-2 Lennard-Jones interaction parameters and atomic charges for montmorillonite, water, and methane

Force or charge site	$\epsilon(\text{kJ mol}^{-1})$	$D(\text{\AA})$	$q(e)$
Montmorillonite (CLAYFF)			
Hydroxyl H	0.0000	0.0000	0.4250
Hydroxyl O	3.1656	78.2000	-0.9500
Hydroxyl O with substitution	3.1656	78.2000	-1.0808
Bridging O	3.1656	78.2000	-1.0500
Bridging O with octahedral substitution	3.1656	78.2000	-1.1808
Bridging O with tetrahedral substitution	3.1656	78.2000	-1.1688
Tetrahedral Si	3.3020	9.2618×10^{-4}	2.1000
Octahedral Al	4.2712	6.6918×10^{-4}	1.5750
Tetrahedral A	3.3020	9.2618×10^{-4}	1.5750
Octahedral Mg	5.2643	4.5440×10^{-4}	1.3600
Water (TIP4P2005/ice)、CH ₄ (OPLAS-UA)			
water oxygen (o*)	0.2108509	3.1668	-1.1794
water hydrogen (h*)	0.0000	0.0000	0.5897
CH ₄	0.2940	3.7300	0.0000
Ion(CLAYFF)			
Na	2.3500	65.5128	1.0000
Cl	4.9388	24.1600	-1.0000

以下分子模拟快照采用 Visual Molecular Dynamics (VMD) 显示, 框外原子只是为了视觉的完整性, 为保证结构合理性, 体系将在 300K, 1Mpa 下弛豫 20ns, 以达到平衡

状态。根据蒙脱石结构中晶格取代规则对其进行晶格取代，即无论八面体还是四面体，相邻原子不能同时被取代；即每 32 个硅氧四面体中有 1 个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，每 8 个铝氧八面体中有 1 个 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代，即本次一层蒙脱石中，四面体有两个 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，八面体有四个 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 取代。由于蒙脱石模型带负电，而由此产生的多余负电荷由层间阳离子（ Na^+ ）平衡。所建立的 Na 基蒙脱石模型的化学式为： $\text{Na}_{0.75}(\text{Si}_{7.75}\text{Al}_{0.25})(\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ ，建立模型如图 4-2 所示。

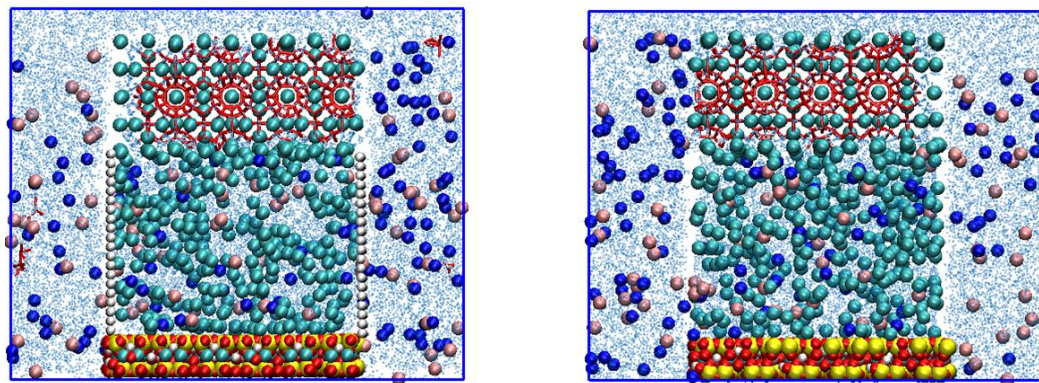


图 4-2 (A) 蒙脱石高浓度盐离子体系中水合物成核生长模型 (B) 蒙脱石正常盐离子浓度水合物成核生长模型，青色球表示甲烷分子；黄色球代表蒙脱石中硅原子；红色球代表蒙脱石中氧原子；蒙脱石内青色球表示铝原子；白色球体代表氢原子；浅蓝色点代表水分子，红色短棒为水合物中的水分子，粉色球代表氯离子，蓝色球代表钠离子

Figure 4-2 (A) Nucleation growth model of hydrate in montmorillonite high salt ion concentration system (B) Nucleation growth model of hydrate in normal salt ion concentration of montmorillonite, cyan balls represent methane molecules; yellow balls represent silicon atoms in montmorillonite; red balls represent oxygen atoms in montmorillonite; cyan balls represent aluminum atoms within montmorillonite; white spheres represent helium atoms; light blue dots represent water molecules, and the short red rods are hydrated water molecules, pink balls represent chloride ions, blue balls represent sodium ions

本节研究采用 GROMACS-5.0.4 安装包进行分子动力学模拟，并使用蛙跳算法积分运动方程，所使用的时间步长 1 fs，所有方向都应用了周期性边界条件。为保证体系平衡弛豫，采用最速下降法进行能量最小化之后，再进行 NPT 系综进行分子动力学模拟，模拟过程的温度控制使用 Nose-Hoover 控温器，所使用的控温时间常数为 1 ps，压力控制使用 Berendsen 控压器，压力方向控制采用各向异性，所使用的控压时间常数为 0.1 ps。不同原子之间的相互作用参数由 Lorentz-Berthelot 混合规则所决定，使用 LINCS 算法维持刚性分子的几何结构，Ewald 求和算法被用来计算长程静电相互作用，短程相互作用的截断值为 10 Å。利用二面角有序参数（DHOP），识别水合物晶核内部的水分子，氢键由两个判据决定： $R_{\text{Oo}} < 3.5 \text{ Å}$ 和 $\angle \text{Hoo} = 30^\circ$ ，其中 R_{Oo} 代表两个相邻水分子的氧原子之间的距离， $\angle \text{Hoo}$ 代表这两个水分子的氧原子形成的矢量和其中一个水分子

氢氧键的矢量之间形成的夹角。

4.2 蒙脱石表面盐离子分布影响水合物的微观赋存状态

我们执行了两次分子动力学模拟研究盐离子分布对于水合物生长的影响以及在此期间盐离子的分布变化，从图 4-3 展示了两个体系中水合物晶核形貌随时间变化的过程。

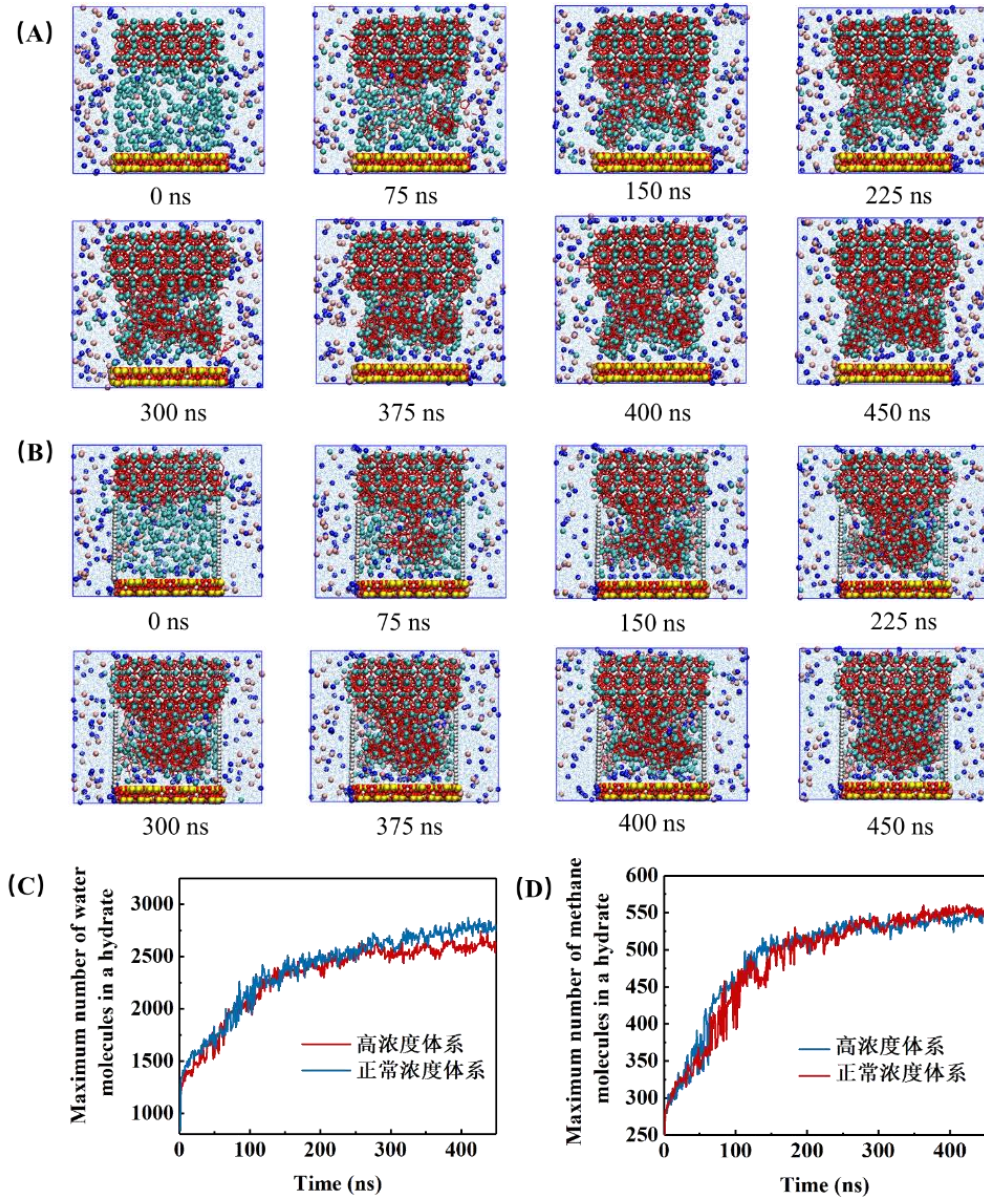


图 4-3 水合物在 (A) 正常盐离子浓度内 (B) 高浓度盐离子体系内水合物生长形态的模拟快照 (C) 最大水合物晶核中水分子数量随时间变化曲线。(D) 甲烷分子数量随时间变化曲线

Figure 4-3 (A) Simulated snapshots of hydrate growth morphology within normal salt ion concentration (B) High concentration salt ion system (C) Curve of the number of water molecules in the largest hydrate nucleus versus time. (D) Curve of the number of methane molecules versus time

我们可以发现即使我们预置了水合物，但水合物仍可以从中心处成核，一般来讲水

合物自发成核比预置晶核以此生长要难的多,但在本节的两种体系中水合物均在体系中心成核,成核具体原因在随后的 4.2.1 解释。与此同时,在孔隙口处预置的水合物作为基础诱导水合物进行生长。在正常盐离子浓度-蒙脱石体系中,水合物在中间部位成核并向上生长,而预置的水合物诱导水合物向下生长,二者之间的水合物部分盐离子未来的及扩散,被形成的水合物包裹其中,而部分盐离子由于水合物的排盐效应使从孔隙内侧排出至孔隙外侧,而蒙脱石表面由于形成双电层的原因,水合物无法直接生长至表面。对于高浓度盐离子-蒙脱石体系中,由于空间限制,盐离子主要由于水合物生长将盐离子推至孔隙四周表面及蒙脱石表面区域,使蒙脱石表面出现高浓度盐离子区域,部分盐离子被生长的水合物包裹在其中。如图 4-3C-D 所示,结果统计了水合物最大晶核中水分子和甲烷分子数量随时间的变化。在模拟初期在两种体系中水合物生长速率差异较小,当模拟时间为 300ns 后,高浓度的盐离子区域出现,此时盐离子对于对水合物的成核生长抑制作用逐渐显现,随着模拟时间越长,其抑制效果愈发明显。上述结果表明,首先盐离子的存在会影响水合物的生长速率,由于水合物生长过程中,发生排盐效应,进而影响体系中盐离子分布,当出现高浓度的盐离子区域时,水合物生长速率降低。并且为来的及扩散的盐离子被生长的水合物包裹在其中。

为了进一步说明水合物生长过程中盐离子的变化,随后,我们选取四个时间段用来计算了两种体系中盐离子沿着 Z 轴方向(垂直于蒙脱石表面),结果汇总于 4-4 所示。蒙脱石总体呈现负电性,因平衡电荷紧密吸附一层钠离子形成双电层中的 Stern 层(如图 4-4E 中浅黄色区域表示)和其余多余的钠离子吸引部分氯离子进而分布于溶液之中形成双电层中的 diffuse 层(如图 4-4E 浅绿色区域表示)。可以看出无论是正常盐离子-蒙脱石体系还是高浓度盐离子-蒙脱石体系中,蒙脱石表面 stern 层盐离子趋势均为模拟初期增加出现峰值后减小,这是由于发生排盐效应,即水合物成核生长时将盐离子推至蒙脱石表面,随后蒙脱石表明出现盐离子高浓度区域抑制水合物,甚至有可能由于盐度高部分水合物发生分解,导致原本被推至蒙脱石表面的盐离子又因自由扩散至体系之中。相比于高浓度盐离子-蒙脱石体系中,由于正常盐离子浓度-蒙脱石体系中盐离子可扩散至层间域外侧导致 stern 层峰值降低,使得在 stern 层吸附的钠离子主要是因为平衡正负电荷,使蒙脱石表面整体呈电中性。与此同时我们还发现该体系中 diffuse 层减薄,这可能使因为多余的盐离子扩散至孔隙外侧。由以上结果可知,对比两种体系下,两种体系的 stern 层区域不变,而正常盐离子浓度-蒙脱石体系中 stern 层的峰值下降,且 diffuse 层减薄。

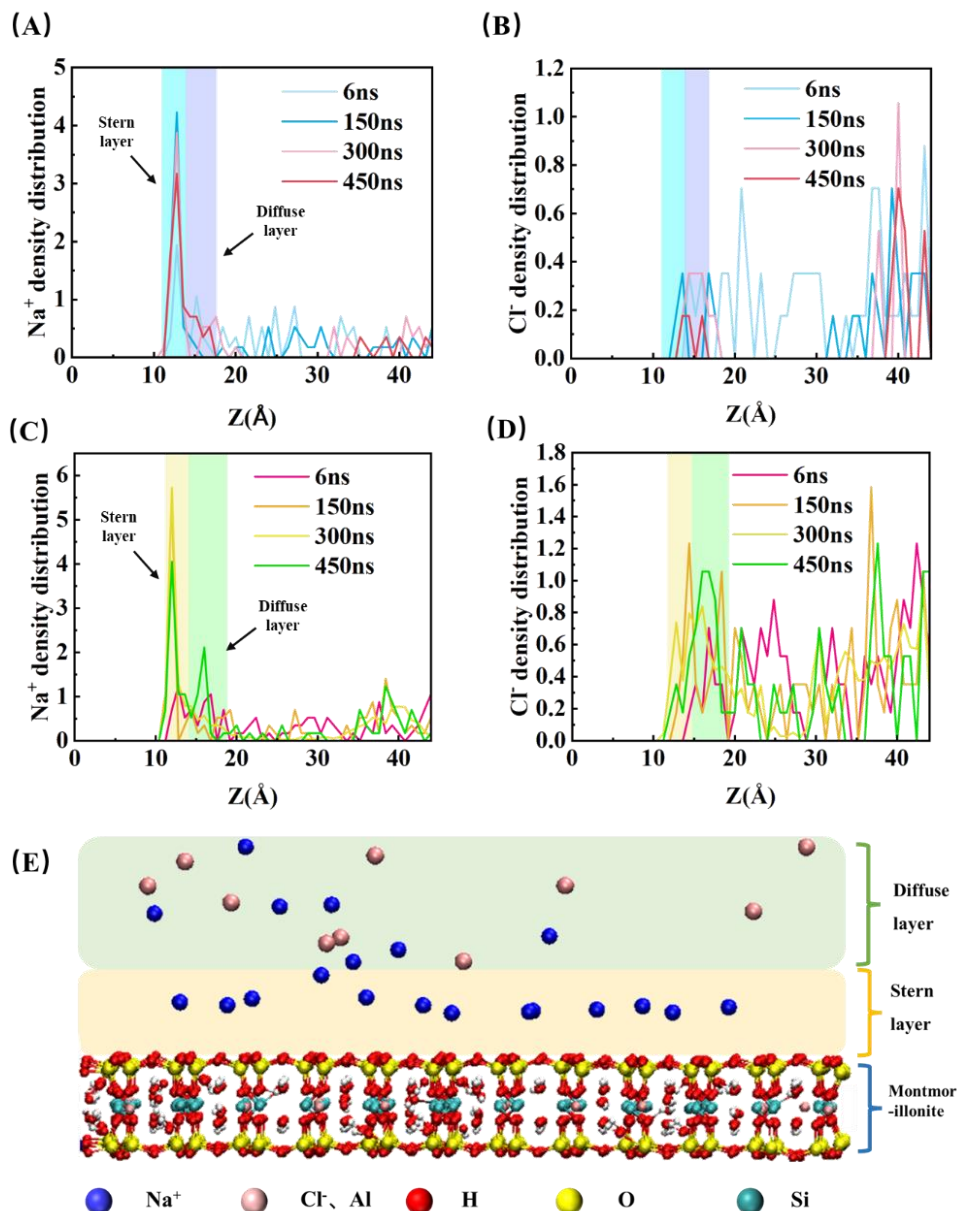


图 4-4 在正常盐离子浓度-蒙脱石体系中 (A) Na⁺ (B) Cl⁻ 的密度分布曲线图。在高浓度盐离子-蒙脱石体系中, (C) Na⁺ (D) Cl⁻ 的密度分布曲线图。浅蓝色与黄色代表 stern 层, 紫色与绿色代表 diffuse 在 (E) 蒙脱石表面构成双电层的示意图

Figure 4-4 Density distribution profile of (A) Na⁺ (B) Cl⁻ in a normal salt ion concentration-montmorillonite system. Density distribution profile of (C) Na⁺ (D) Cl⁻ in the high salt ion concentration-montmorillonite system. Light blue and yellow represent stern layer, and purple and green represent diffuse in (E) Montmorillonite surface constituting a double electric layer

为了进一步确定盐离子的浓度与体系中水合物的生长状态的关系, 我们通过 CHILL+ 算法计算五元水环、六元水环和 5^{12} 、 $5^{12}6^2$ 笼子结构, (其结构如图 4-5E 所示), 以表征甲烷水合物的成核/生长途径, 用来分析在水合物生长期间的水环结构以及水合物笼结构的变化。如图 4-5A-B 提供了水环的趋势变化, 其结果支持当出现高浓度的盐离子区域将会使水合物五元环生长速率降低, 对生长的六元环数目影响较小。但是我们

如图 4-5C-D 惊奇的发现对于生长的 5^{12} 笼刚开始高浓度盐离子体系的生长数目高于正常体系的盐离子体系中的水笼生长数目，但 $5^{12}6^2$ 笼与水笼及 DHOP 中水合物晶核数目生长趋势相同，以上结果表明，当体系中出现高浓度盐离子区域时，将影响体系中水合物的生长速度。

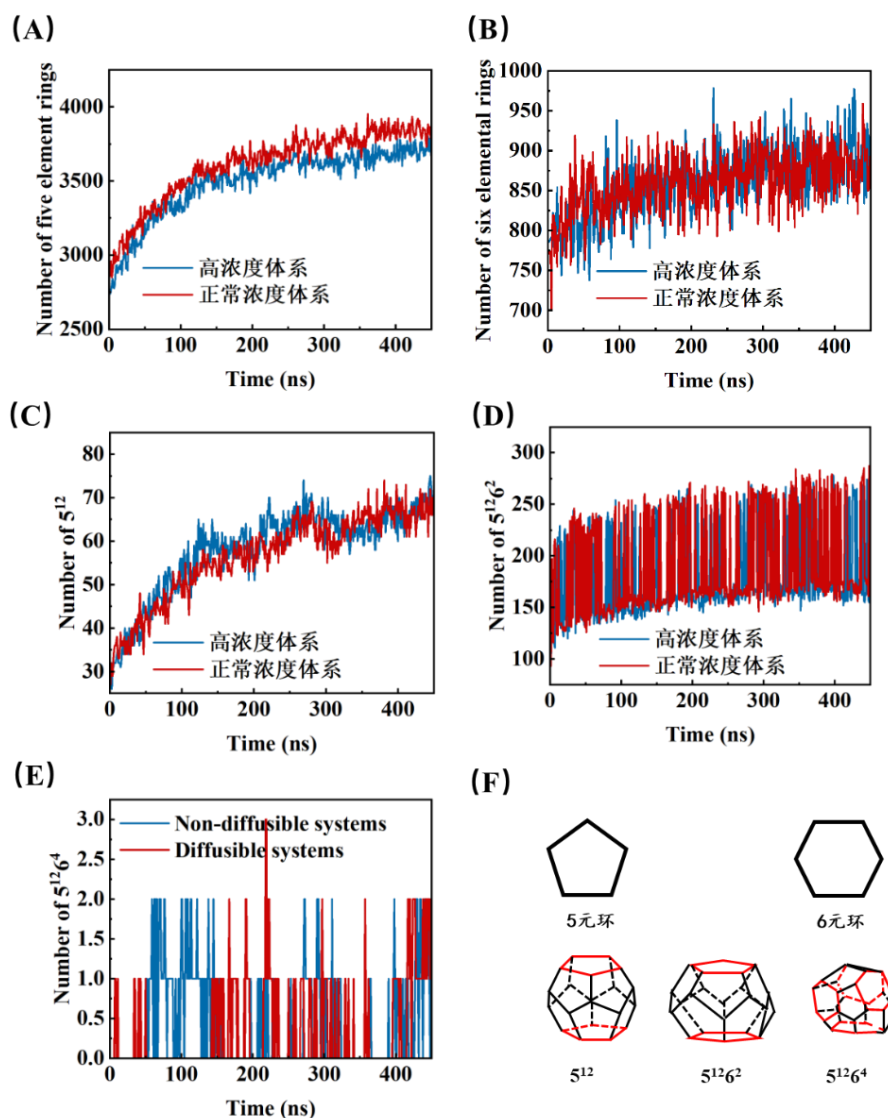


图 4-5 水合物在两种盐离子-蒙脱石的体系内 (A) 五元水环(B)六元水环 (C) 笼结构为 5^{12} (D) 笼结构为 $5^{12}6^2$ (E) 笼结构为 $5^{12}6^4$ 。(F) 五元水环、六元水环及三种水合物笼结构的示意图
 Figure 4-5 Hydrate within the system of two salt ions-montmorillonite (A) five-membered water ring (B) six-membered water ring (C) cage structure of 5^{12} (D) cage structure of $5^{12}6^2$ (E) cage structure of $5^{12}6^4$.(F) Schematic diagrams of the five-membered water ring, the six-membered water ring, and the three hydrate cage structures

4.2.1 高浓度盐离子蒙脱石孔隙中水合物赋存形式

在高浓度的盐离子-蒙脱石模拟体系初期，蒙脱石表面迅速吸附钠离子，而多余的钠离子又会吸附氯离子，从而形成双电层。双电层中钠离子及氯离子由于离子水化作用，

在其离子表面吸附一层不等量的水分子，这些水分子又因氢键作用吸附其它水分子。进而导致靠近蒙脱石表面的甲烷分子被迫扩散至体相区域，最终在体系内部形成一层甲烷高浓度区域，根据李等研究人员表明，高浓度的甲烷分子之间的挤压碰撞促进水合物形成，即当温度、压力达到一定条件时，再由甲烷之间的挤压碰撞为水合物成核提供较强的驱动力，使得水合物快速成核生长。因此水合物在体相中的甲烷高浓度区域形成的初始晶核，并以此进行生长。与此同时，在孔隙口处预置的水合物由于甲烷充足开始向下生长，水合物若两部分生长的水合物相遇，部分盐离子不能及时扩散，从而被水合物包裹起来，形成含甲烷的盐离子水溶液，即使生长环境适宜，由于该区域内盐离子浓度比较高抑制水合物进一步生成，可直接观察到水合物包裹一团含甲烷的盐溶液的现象。而部分盐离子由于水合物生长被迫挤压到蒙脱石表面，使蒙脱石表面形成高浓度盐离子区域。以上结果表明，在孔隙中水合物生长过程中，盐离子主要分布在两个区域，第一个区域为水合物与固体表面存在较高的盐离子浓度区域，第二个区域为水合物固体中包裹着盐溶液区域。

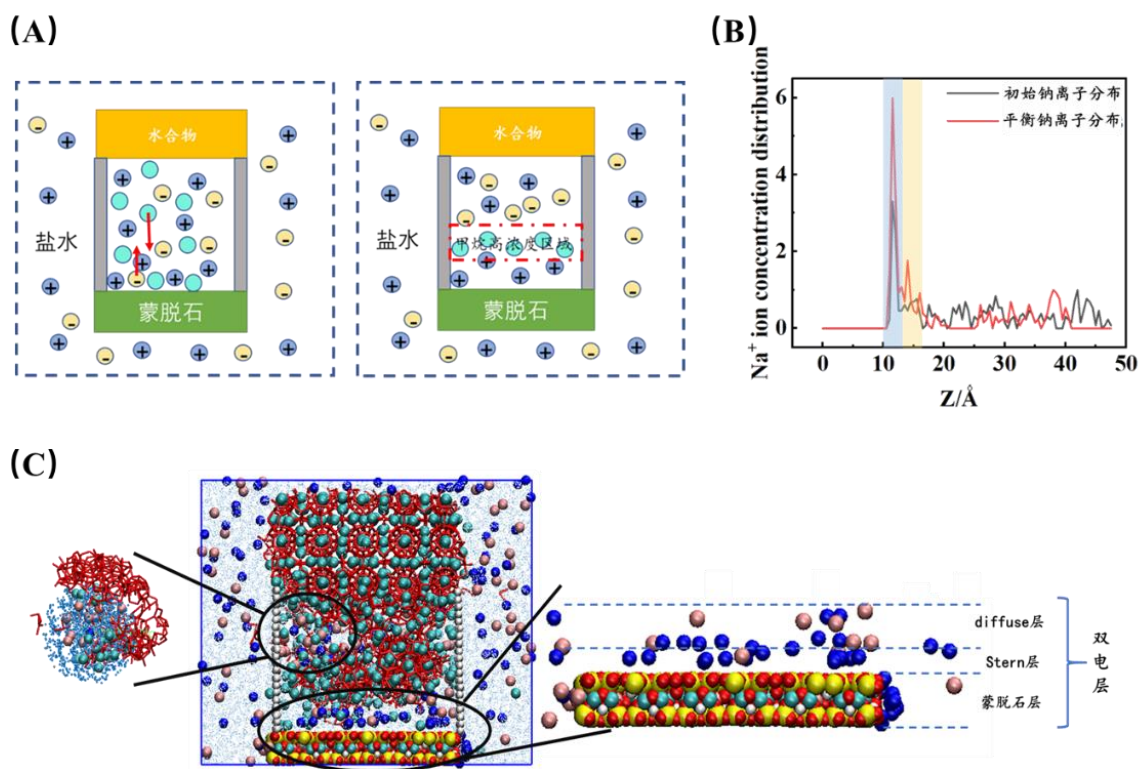


图 4-6 (A)高浓度盐离子-蒙脱石孔隙体系中氯离子、形成甲烷高浓度区域示意图(B)沿垂直与蒙脱石表面方向的钠离子分布曲线(C)蒙脱石孔隙中水合物包裹盐溶液及双电层模拟快照

Figure 4-6 (A) Schematic diagram of chloride ions, formation of methane high concentration region in the high concentration salt ion-montmorillonite pore system (B) Sodium ion distribution profile along the direction perpendicular to the montmorillonite surface (C) Snapshots of hydrate-encapsulated salt solution in the montmorillonite pore and simulation of the double electric layer

4.2.2 正常盐离子浓度蒙脱石孔隙中水合物生长情况

在正常盐离子浓度-蒙脱石模拟体系中，当水合物优先体相中成核，随后朝蒙脱石表面及预置的水合物两个方向生长，开始消耗体相中的甲烷分子。与此同时，盐离子可通过自由扩散及水合物生长引起的排挤作用，使盐离子扩散至孔隙外侧（如图 4-7A 所示），使孔隙内侧始终保持 3.5wt% 的盐离子浓度。与高浓度盐离子-蒙脱石体系相比，该体系中蒙脱石附近的钠离子数目大大降低，这是由于孔隙中蒙脱石表面附近吸附钠离子形成双电层结构，吸附钠离子的数目仅为了平衡蒙脱石表面的负电荷量所需要，即使水合物生长出现“排盐”现象，使体系中的盐离子被迫推至表面，但盐离子可扩散至孔隙外侧，使孔隙内侧的蒙脱石表面附近的盐离子浓度，仍为正常盐离子浓度 3.5wt%。即使体系中盐离子浓度正常，但水合物仍然生长不到蒙脱石表面。这是由于蒙脱石表面仍存在大量盐离子，一方面由于离子水化，使蒙脱石表面无法形成水空笼结构，另一个方面由于表面上吸附了一定数目的钠离子及水分子，由于空间限制，使甲烷分子数目降低，从而导致水合物无法生长至蒙脱石表面。如图 4-7B 所示，水合物生长过程中，盐离子以三种方式存在，一种为钠离子溶解于自由水形成盐离子溶液（图中绿色圆圈所标出）；第二种为部分盐离子未及时扩散，被生长的水合物包裹形成盐溶液，但相较于高浓度盐离子-蒙脱石体系孔隙中盐溶液包裹较少（图中黄色圆圈所标出）。第三种，钠离子吸附在固体表面阻碍水合物朝固体界面方向生长，其阻碍能力较孔隙体系中较弱（图中蓝色圆圈所标出）。由上述可知，水合物仍然无法生长至蒙脱石表面，并且水合物中会包裹少量盐溶液。

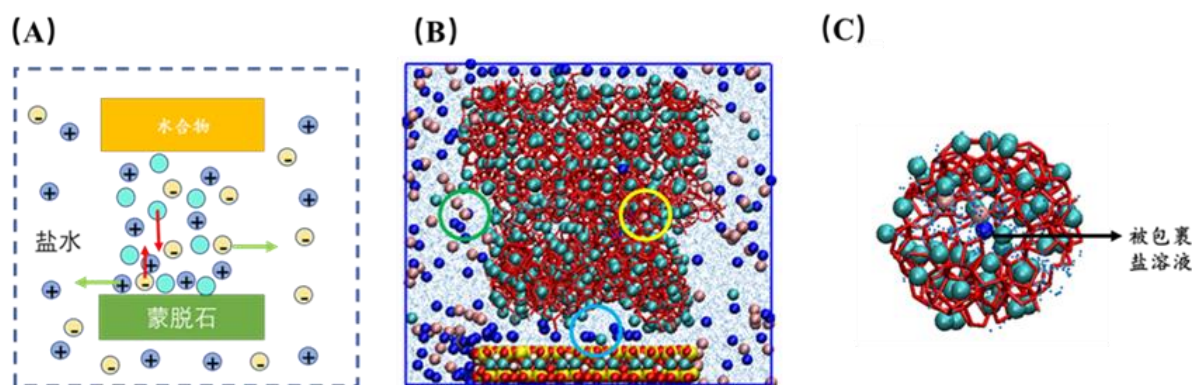


图 4-7 (A)正常盐离子浓度-蒙脱石孔隙体系中钠离子、氯离子及甲烷迁移示意图(B)正常盐离子浓度-蒙脱石孔隙中水合物生长模拟快照(C)生长的水合物包裹盐溶液示意图

Figure 4-7 (A) Schematic of sodium, chloride, and methane migration in the normal salt ion concentration-montmorillonite pore system (B) Snapshot of simulation of hydrate growth in normal salt ion concentration-montmorillonite pore (C) Schematic of growing hydrate-encapsulated salt

4.3 本章小结

以上结果表明,由于蒙脱石表面形成双电层,使得无论高浓度的盐离子-蒙脱石体系中还是正常的盐离子-蒙脱石体系中,都会形成一个高浓度甲烷区域,水合物以此成核,并开始沿着垂直与蒙脱石表面方向,向两边生长。但是由于蒙脱石表面形成双电层,其表面存在的盐离子,使得水合物均无法生长至蒙脱石表面。并且当体系中出现高浓度盐离子区域时,体系中水合物的生长速率降低。水合物的生长也会影响体系中盐离子分布。对于高浓度的盐离子-蒙脱石体系中,一部分盐离子被水合物生长推至蒙脱石表面,即出现排盐效应;而另一部分的盐离子由于空间限制,被包裹在生长的水合物之中。对于正常浓度的盐离子-蒙脱石体系中,其中蒙脱石表面形成的双电层结构中, Stern 层基本不变,而 diffuse 层变薄。这可能是由于多余的盐离子扩散至孔隙外侧。与此同时,被水合物包裹内的盐离子数目也减少了。因此,盐离子在两种体系中共有三种存在形式,一种为钠离子溶解于自由水形成盐离子溶液;第二种为部分盐离子未及时扩散,被生长的水合物包裹形成盐溶液。第三种,蒙脱石表面吸附的钠离子形成双电层,阻碍水合物朝固体界面方向生长。盐离子的分布对于电信号测量有所影响。因此在后续采用电信号测量水合物饱和度方法的参数设置可考虑该因素的影响。

第5章 结论与展望

以前的研究表明,水合物储层中的水合物饱和度一般小于 50%,且海底沉积物孔隙度较高,这表明海底沉积物孔隙中有丰富的水资源,但未全部形成水合物。因此十分有必要了解在海底沉积物孔隙中水合物的形成过程、形态和分布。因为对于天然气水合物评估和开采中,水合物在孔隙中的赋存状态起着至关重要的作用。例如,人们采用的电阻率法来测量储层中天然气水合物的饱和度,其是基于测量出不同储层中的电阻率来测量海底储层中的天然气水合物的饱和度。但是,这种方法基于一个假设而建立,即水合物与海底沉积物孔隙壁紧密接触。如果水合物与孔隙壁之间存在一层水膜(如冰与固体表面之间存在的“准液态层”)或 CH_4 膜。那么通过此电阻率法预测的饱和度数据需要修正。此外,液体注入法被视为探索天然气水合物的一种潜在方法。但是,如果水合物在孔隙前端区域优先形成,那么沉积物的渗透性就会大大降低,从而影响孔隙后侧的水合物的形成。与此同时,沉积物的渗透率将大大降低,这也将阻碍向水合物储层内部区域注入液体。此外,水合物饱和度还会影响水合物储层的力学强度。随着天然气水合物开采过程中水合物饱和度的降低,水合物储层的稳定性在很大程度上也会降低,严重有可能会造成地层坍塌,温室气体大量释放。总之,要实现对水合物储层的准确评估和有效开采,就必须要了解沉积孔隙中水合物的微观形态、分布和饱和度。

本研究采用分子动力学模拟方法,选取了亲水性/疏水性二氧化硅、蒙脱石和蒙脱石-盐离子三种不同类型作为研究对象,考察这些固体介质表面性质及盐离子对水合物成核/生长的影响效果,并揭示这些固体介质表面对水合物成核/生长的影响机制。研究结果表明气源中的 CH_4 可在高压条件下渗入沉积物孔隙,从而在孔隙前端形成 CH_4 -水界面。随后,水合物会优先在 CH_4 -水界面附近成核,并逐渐长大到达孔壁。在孔隙前端形成的水合物往往会阻止气源中的 CH_4 进一步渗入孔隙内部区域。特别是对于亲水性二氧化硅孔隙,在形成的水合物和孔隙壁之间存在一层薄而坚固的水膜,它是阻碍气源中 CH_4 向孔隙内部转移的关键微结构。因此,孔隙内部的大量水分子无法再转化为水合物晶核。而对于疏水性二氧化硅孔隙内,在形成的水合物和孔隙壁之间存在一层气膜。由于这层气膜相对较厚且稳定性较弱,当对气源中的 CH_4 施加高压时, CH_4 会冲破气膜向孔隙内部区流动,而孔隙中的水则向外流动。这种对流传递导致 CH_4 不断渗入以及孔隙中水合物的成核/生长。而对于纯蒙脱石孔隙中,由于蒙脱石呈负电性,表面吸附一层钠离子构成 Stern 层,多余的钠离子吸附氯离子构成了 diffuse 层,这两层合称为双电层,

由于该层的存在导致水合物与蒙脱石孔壁之间间隙远大于甲烷直径，但是双电层中的钠离子和氯离子通过水化作用强束缚住周围的水分子阻碍气源中 CH_4 向孔隙内部转移，使甲烷分子难以置换处水分子向孔隙后侧进行传质，因此蒙脱石表面形成的双电层是阻碍甲烷传质的关键微结构。对于盐离子-蒙脱石耦合影响的孔隙内，3.5wt%盐离子的加入使蒙脱石表面形成的扩散层对于水分子的束缚能力加剧，使得水分子更加难以扩散，使得气源中 CH_4 仍然无法向孔隙内部继续转移。在高浓度的盐离子-蒙脱石体系中还是正常的盐离子-蒙脱石体系中，由于盐离子的存在，水合物均无法生长至蒙脱石表面。相比于高浓度的盐离子-蒙脱石体系中，正常盐离子浓度-蒙脱石体系中蒙脱石表面形成的双电层结构 Stern 层基本不变，而 diffuse 层变薄。这可能是由于多余的盐离子扩散至孔隙外侧。因此，盐离子在两种体系中共有三种存在形式，一种为钠离子溶解于自由水形成盐离子溶液；第二种为部分盐离子未及时扩散，被生长的水合物包裹形成盐溶液。第三种，蒙脱石表面吸附的钠离子形成双电层，阻碍水合物朝固体界面方向生长。盐离子的分布对于电信号测量有所影响。因此在后续采用电信号测量水合物饱和度方法的参数设置可考虑该因素的影响。

本文的研究结果为深入了解不同润湿性及不同固体介质类型的水合物储层中不饱和水合物的存在和分布情况提供了理论指导，这也对水合物不饱和度的研究内容进行了补充，同时为水合物的预测、勘探、开采行业提供一定的基础理论指导。本文从理论上可以了解多孔介质中水合物的微观赋存状态，如果从电信号测量及开采角度对水合物饱和度实际应用效率评价能够得到准确的预测，那么将深化本论文的研究结果。

参考文献

- [1] Sloan E D. Fundamental principles and applications of natural gas hydrates [J]. Nature, 2003, 426(6964): 353-359.
- [2] Sloan, E.D., Jr, Carolyn Ann Koh. Clathrate hydrates of natural gases: third edition [M]. CRC Press, 2007.
- [3] Makogon Y F, Holditch S A, Makogon T Y. Natural gas-hydrates — A potential energy source for the 21st Century [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007, 56(1): 14-31.
- [4] Kvenvolden K. Gas hydrates—Geological perspective and global change [J]. Reviews of Geophysics - REV GEOPHYS, 1993, 31: 173-187.
- [5] Zhang W, Liang J, Lu J a, et al. Accumulation features and mechanisms of high saturation natural gas hydrate in Shenhu Area, northern South China Sea [J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(5): 708-719.
- [6] Gabitto J, Barrufet M. Gas Hydrates Research Programs: An International Review [J]. U.S. Department of Energy Office of Scientific and Technical Information, 2009.
- [7] Ryu B-J, Collett T S, Riedel M, et al. Scientific results of the Second Gas Hydrate Drilling Expedition in the Ulleung Basin (UBGH2) [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 47: 1-20.
- [8] Kim K-J, Yi B-Y, Kang N-K, et al. Reservoir characterization of gas hydrate in the Northwestern part of the Ulleung Basin, East Sea [J]. Marine Georesources & Geotechnology, 2016, 35(2): 226-235.
- [9] Lee M W, Collett T S. Scale-dependent gas hydrate saturation estimates in sand reservoirs in the Ulleung Basin, East Sea of Korea [J]. Marine and Petroleum Geology, 2013, 47: 195-203.
- [10] Oyama A, Masutani S. A Review of the Methane Hydrate Program in Japan [J]. Energies, 2017, 10: 1447.
- [11] Collett T, Johnson A, Knapp C, et al. Natural Gas Hydrates—Energy Resource Potential and Associated Geologic Hazards [M]. American Association of Petroleum Geologists, 2009.

- [12] Lee M W, Collett T S. In-situ gas hydrate saturation estimated from various well logs at the Mount Elbert Gas Hydrate Stratigraphic Test Well, Alaska North Slope [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2011, 28(2): 439-449.
- [13] 蒋国盛, 向先超, 汤凤林, 等. 天然气水合物成矿特征与分布 [J]. *钻探工程*, 2001, (z1): 169-171.
- [14] Li L, Liu H, Zhang X, et al. BSRs, estimated heat flow, hydrate-related gas volume and their implications for methane seepage and gas hydrate in the Dongsha region, northern South China Sea [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 785-794.
- [15] Song Y, Yang L, Zhao J, et al. The status of natural gas hydrate research in China: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 778-791.
- [16] Dong H, Sun J, Arif M, et al. A Method for Well Logging Identification and Evaluation of Low-Resistivity Gas Hydrate Layers [J]. *Pure and Applied Geophysics*, 2022, 179(9): 3357-3376.
- [17] Zhu L-Q, Sun J, Zhou X-Q, et al. Well logging evaluation of fine-grained hydrate-bearing sediment reservoirs: Considering the effect of clay content [J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(2): 879-892.
- [18] Ramu R, Sain K. Multi-attribute and Artificial Neural Network Analysis of Seismic Inferred Chimney-like Features in Marine Sediments: A Study from KG Basin, India [J]. *Journal of the Geological Society of India*, 2021, 97(3): 238-242.
- [19] Shukla P K, Singha D K, Sain K. Modeling of in-situ horizontal stresses and orientation of maximum horizontal stress in the gas hydrate-bearing sediments of the Mahanadi offshore basin, India [J]. *Geomechanics and Geophysics for Geo-Energy and Geo-Resources*, 2022, 8(3): 90.
- [20] Jin J, Wang X, Zhang Z, et al. Shallow gas and gas hydrate accumulations influenced by magmatic complexes in the Pearl River Mouth Basin, South China Sea [J]. *Marine Geology*, 2022, 453: 106928.
- [21] Bai C, Su P, Su X, et al. Characterization of the sediments in a gas hydrate reservoir in the northern South China Sea: Implications for gas hydrate accumulation [J]. *Marine Geology*, 2022, 453: 106912.
- [22] Pandey V, Sain K. AVA Analysis of BSR in Fractured filled Gas-hydrates Reservoir in

- Krishna-Godavari Basin, India [J]. *Journal of the Geological Society of India*, 2022, 98(9): 1253-1260.
- [23] Auguy C, Calvès G, Calderon Y, et al. Seismic evidence of gas hydrates, multiple BSRs and fluid flow offshore Tumbes Basin, Peru [J]. *Marine Geophysical Research*, 2017, 38(4): 409-423.
- [24] Jin Y, Li S, Yang D. Experimental and theoretical quantification of the relationship between electrical resistivity and hydrate saturation in porous media [J]. *Fuel*, 2020, 269: 117378.
- [25] Chen Q, Wu N, Liu C, et al. Research Progress on Global Marine Gas Hydrate Resistivity Logging and Electrical Property Experiments [J]. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2022, 10(5): 645.
- [26] Obando-Orrego S, Contreras-Reyes E, Tréhu A M, et al. Shallow seismic investigations of the accretionary complex offshore Central Chile [J]. *Marine Geology*, 2021, 434: 106437.
- [27] Goswami B K, Weitemeyer K A, Minshull T A, et al. Resistivity image beneath an area of active methane seeps in the west Svalbard continental slope [J]. *Geophysical Journal International*, 2016, 207(2): 1286-1302.
- [28] Li N, Sun Z-F, Sun C-Y, et al. Simulating natural hydrate formation and accumulation in sediments from dissolved methane using a large three-dimensional simulator [J]. *Fuel*, 2018, 216: 612-620.
- [29] Shen P, Li X, Li Z, et al. Permeability determination of hydrate sediments and a new reduction model considering hydrate growth habit [J]. *Fuel*, 2020, 279: 118297.
- [30] Mahabadi N, Dai S, Seol Y, et al. Impact of hydrate saturation on water permeability in hydrate-bearing sediments [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 174: 696-703.
- [31] Zhao J, Fan Z, Dong H, et al. Influence of reservoir permeability on methane hydrate dissociation by depressurization [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 103: 265-276.
- [32] Hou J, Ji Y, Zhou K, et al. Effect of hydrate on permeability in porous media: Pore-scale micro-simulation [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 126: 416-424.
- [33] Dewhurst David N, Yang Y, Aplin Andrew C. Permeability and fluid flow in natural

- mudstones [J]. Geological Society, London, Special Publications, 1999, 158(1): 23-43.
- [34] Blasingame T A. The Characteristic Flow Behavior of Low-Permeability Reservoir Systems [Z]. SPE Unconventional Reservoirs Conference. 2008: SPE-114168-MS.10.2118/114168-MS
- [35] Meyer D W, Flemings P B, DiCarlo D, et al. Experimental Investigation of Gas Flow and Hydrate Formation Within the Hydrate Stability Zone [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2018, 123(7): 5350-5371.
- [36] Zhang L, Ge K, Wang J, et al. Pore-scale investigation of permeability evolution during hydrate formation using a pore network model based on X-ray CT [J]. Marine and Petroleum Geology, 2020, 113: 104157.
- [37] Sun X, Mohanty K K. Kinetic simulation of methane hydrate formation and dissociation in porous media [J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(11): 3476-3495.
- [38] Anderson R, Tohidi F, Mozaffar H, et al. Kinetic hydrate inhibitor removal from produced waters by solvent extraction [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 145: 520-526.
- [39] Ma Y, Zhong X, Li X, et al. Numerical simulation of gas extraction from marine hydrate sediments using sodium chloride injection [J]. Fuel, 2023, 342: 127910.
- [40] Li F, Yuan Q, Li T, et al. A review: Enhanced recovery of natural gas hydrate reservoirs [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(9): 2062-2073.
- [41] Cooley C, Wallace B K, Gudimetla R. Hydrate Prevention and Methanol Distribution on Canyon Express [Z]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 2003: SPE-84350-MS.10.2118/84350-MS
- [42] Peavy M A, Cayias J L. Hydrate Formation/Inhibition During Deepwater Subsea Completion Operations [Z]. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1994: SPE-28477-MS.10.2118/28477-MS
- [43] Sanggono Adisasmito and Enos Parubak. Ethylene glycol injection for hydrate formation prevention in deepwater gas pipelines [J]. 2019, 268: 02003.
- [44] AlHarooni K, Gubner R, Iglauder S, et al. Influence of Regenerated Monoethylene Glycol on Natural Gas Hydrate Formation [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(11): 12914-12931.
- [45] Elhady A A. Operating Experiences of DEG and MEG for Hydrate and Dew Point Control

- in Gas Production Offshore Mediterranean [Z]. International Petroleum Technology Conference. 2005: IPTC-10103-MS.10.2523/IPTC-10103-MS
- [46] Vahedi S, Wood T. Practicalities of Thermodynamic Hydrate Inhibitor Distribution Within Hydrocarbon Systems Under Steady State and Dynamic Operations [Z]. 16th International Conference on Multiphase Production Technology. 2013: BHR-2013-D2013
- [47] Koh C A. Towards a fundamental understanding of natural gas hydrates [J]. Chemical Society Reviews, 2002, 31(3): 157-167.
- [48] Collett T S. Energy Resource Potential of Natural Gas Hydrates [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1971-1992.
- [49] Pooladi-Darvish M. Gas Production From Hydrate Reservoirs and Its Modeling [J]. Journal of Petroleum Technology, 2004, 56(06): 65-71.
- [50] Zhang M, Niu M, Shen S, et al. Review of natural gas hydrate dissociation effects on seabed stability [J]. Natural Hazards, 2021, 107(2): 1035-1045.
- [51] Song B, Cheng Y, Yan C, et al. Influences of hydrate decomposition on submarine landslide [J]. Landslides, 2019, 16(11): 2127-2150.
- [52] Sun Y, Zhang X, Wu S, et al. Relation of submarine landslide to hydrate occurrences in Baiyun Depression, South China Sea [J]. Journal of Ocean University of China, 2018, 17(1): 129-138.
- [53] Chang Y-j, Wang K, Chen G-m, et al. Numerical Investigation on Dynamic Characteristics of Casing Deformation During Marine Hydrate Production [J]. China Ocean Engineering, 2022, 36(4): 638-648.
- [54] Wang K, Chang Y, Chen G, et al. Three-dimensional mechanical behaviors of casing during gas production from marine hydrate reservoirs using depressurization [J]. Energy, 2022, 247: 123526.
- [55] Wang K, Chang Y, Chen G, et al. Time-dependent mechanical characteristics of natural gas hydrate production test casing under exploitation disturbance [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 94: 104144.
- [56] Zhou B, Guo Y, Liao Y, et al. Research on Numerical Simulation of Wellbore Stability of Natural Gas Hydrate Reservoir Considering Dynamic Drilling Process; proceedings of the Proceedings of The Fourth International Technical Symposium on Deepwater Oil and Gas

- Engineering, Singapore, F 2022//, 2022 [C]. Springer Singapore.
- [57] Khabibullin T, Falcone G, Teodoriu C. Drilling Through Gas-Hydrate Sediments: Managing Wellbore-Stability Risks [J]. SPE Drilling & Completion, 2011, 26(02): 287-294.
- [58] Cheng Y-f, Li L-d, Mahmood S, et al. Fluid-solid coupling model for studying wellbore instability in drilling of gas hydrate bearing sediments [J]. Applied Mathematics and Mechanics, 2013, 34(11): 1421-1432.
- [59] Kwon T-H, Song K-I, Cho G-C. Destabilization of Marine Gas Hydrate-Bearing Sediments Induced by a Hot Wellbore: A Numerical Approach [J]. Energy & Fuels, 2010, 24(10): 5493-5507.
- [60] Liu X, Qu Z, Guo T, et al. A coupled thermo-hydrologic-mechanical (THM) model to study the impact of hydrate phase transition on reservoir damage [J]. Energy, 2021, 216: 119222.
- [61] Cheng Y, Li L, Yuan Z, et al. Finite element simulation for fluid–solid coupling effect on depressurization-induced gas production from gas hydrate reservoirs [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2013, 10: 1-7.
- [62] Cao R, Ye L, Lei Q, et al. Gas-Water Flow Behavior in Water-Bearing Tight Gas Reservoirs [J]. Geofluids, 2017, 2017: 9745795.
- [63] Ohmura R, Matsuda S, Itoh S, et al. Formation and Growth of Structure-H Hydrate Crystals on a Water Droplet in Contact with Methane Gas and a Large-Molecule Guest Substance Liquid [J]. Crystal Growth & Design, 2005, 5(5): 1821-1824.
- [64] Mirzaeifard S, Servio P, Rey A D. Molecular dynamics characterization of the water-methane, ethane, and propane gas mixture interfaces [J]. Chemical Engineering Science, 2019, 208: 114769.
- [65] Sujith K S, Ramachandran C N. Effect of surface roughness on adsorption and distribution of methane at the water-methane interface [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 266: 856-863.
- [66] Singh V, Patra S, Murugan N A, et al. Recent trends in computational tools and data-driven modeling for advanced materials [J]. Materials Advances, 2022, 3(10): 4069-4087.
- [67] Ajani S N, Khobragade P, Dhone M, et al. Advancements in Computing: Emerging Trends in Computational Science with Next-Generation Computing [J]. International Journal of

- Intelligent Systems and Applications in Engineering, 2023, 12(7s): 546 - 559.
- [68] Benenson Y. Biomolecular computing systems: principles, progress and potential [J]. Nature Reviews Genetics, 2012, 13(7): 455-468.
- [69] Jiménez-Ángeles F, Firoozabadi A. Nucleation of Methane Hydrates at Moderate Subcooling by Molecular Dynamics Simulations [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(21): 11310-11318.
- [70] Sarupria S, Debenedetti P G. Homogeneous Nucleation of Methane Hydrate in Microsecond Molecular Dynamics Simulations [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2012, 3(20): 2942-2947.
- [71] Walsh M R, Beckham G T, Koh C A, et al. Methane Hydrate Nucleation Rates from Molecular Dynamics Simulations: Effects of Aqueous Methane Concentration, Interfacial Curvature, and System Size [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(43): 21241-21248.
- [72] Yan K-F, Li X-S, Chen Z-Y, et al. Molecular Dynamics Simulation of the Crystal Nucleation and Growth Behavior of Methane Hydrate in the Presence of the Surface and Nanopores of Porous Sediment [J]. Langmuir, 2016, 32(31): 7975-7984.
- [73] Zhang Z-c, Wu N-y, Liu C-l, et al. Molecular simulation studies on natural gas hydrates nucleation and growth: A review [J]. China Geology, 2022, 5(2): 330-344.
- [74] Zhang P, Wu Q, Mu C. Influence of temperature on methane hydrate formation [J]. Scientific Reports, 2017, 7(1): 7904.
- [75] Zhang Z, Liu C-J, Walsh M R, et al. Effects of ensembles on methane hydrate nucleation kinetics [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(23): 15602-15608.
- [76] Filarsky F, Schmuck C, Schultz H J. Impact of Modified Silica Beads on Methane Hydrate Formation in a Fixed-Bed Reactor [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(36): 16687-16695.
- [77] Wang F, Wang L, Wang C, et al. Direction Controlled Methane Hydrate Growth [J]. 2015, 15: 5112-5117.
- [78] Wang J, Wang R, Yoon R-H, et al. Use of Hydrophobic Particles as Kinetic Promoters for Gas Hydrate Formation [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2015, 60(2): 383-388.

- [79] Nguyen N N, Nguyen A V, Steel K M, et al. Interfacial Gas Enrichment at Hydrophobic Surfaces and the Origin of Promotion of Gas Hydrate Formation by Hydrophobic Solid Particles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(7): 3830-3840.
- [80] He Z, Linga P, Jiang J. CH₄ Hydrate Formation between Silica and Graphite Surfaces: Insights from Microsecond Molecular Dynamics Simulations [J]. Langmuir, 2017, 33(43): 11956-11967.
- [81] Guo Y, Xiao W, Pu W, et al. CH₄ Nanobubbles on the Hydrophobic Solid-Water Interface Serving as the Nucleation Sites of Methane Hydrate [J]. Langmuir, 2018, 34(34): 10181-10186.
- [82] Filarsky F, Schmuck C, Schultz H J. Development of a Surface-Active Coating for Promoted Gas Hydrate Formation [J]. 2019, 91(1-2): 85-91.
- [83] McElligott A, Uddin H M A, Meunier J-L, et al. Effects of Hydrophobic and Hydrophilic Graphene Nanoflakes on Methane Hydrate Kinetics [J]. industrial & engineering chemistry research, 2019.
- [84] Min J, Kang D W, Lee W, et al. Molecular Dynamics Simulations of Hydrophobic Nanoparticle Effects on Gas Hydrate Formation [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2020.
- [85] He Z, Mi F, Ning F, et al. Complex Coupled Effects of Seawater Ions and Clay Surfaces on CH₄ Hydrate Formation in Kaolinite Janus-Nanopores and Bulk Solution [J]. Energy & Fuels, 2022, 36(11): 5775-5783.
- [86] Cox S J, Taylor D J F, Youngs T G A, et al. Formation of Methane Hydrate in the Presence of Natural and Synthetic Nanoparticles [J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(9): 3277-3284.
- [87] Christiansen R L, Sloan Jr E D. Mechanisms and Kinetics of Hydrate Formation [J]. Annals of the New York Academy of Sciences, 1994, 715(1): 283-305.
- [88] Radhakrishnan R, Trout B L. A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO₂ hydrate clathrates [J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(4): 1786-1796.
- [89] Hawtin R W, Quigley D, Rodger P M. Gas hydrate nucleation and cage formation at a water/methane interface [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(32): 4853-4864.

- [90] Guo G-J, Li M, Zhang Y-G, et al. Why can water cages adsorb aqueous methane? A potential of mean force calculation on hydrate nucleation mechanisms [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(44): 10427-10437.
- [91] Jacobson L C, Hujo W, Molinero V. Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(33): 11806-11811.
- [92] Vatamanu J, Kusalik P G. Observation of two-step nucleation in methane hydrates [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12(45): 15065-15072.
- [93] Liang S, Kusalik P G. Exploring nucleation of H₂S hydrates [J]. *Chemical Science*, 2011, 2(7): 1286-1292.
- [94] Mishin Y, Asta M, Li J. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties [J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(4): 1117-1151.
- [95] Li X, Zhang Y, Zhao H, et al. A Transfer Learning Approach for Microstructure Reconstruction and Structure-property Predictions [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 13461.
- [96] Gao M C, Zhang C, Gao P, et al. Thermodynamics of concentrated solid solution alloys [J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2017, 21(5): 238-251.
- [97] Abascal J L F, Sanz E, García Fernández R, et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(23): 234511.
- [98] Jorgensen W L, Tirado-Rives. The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin [J]. 1988, 110 6: 1657-1666.
- [99] Cygan R T, Jian-Jie Liang a, Kalinichev. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field [J]. 2004, 108: 1255-1266.
- [100] Mark P, Nilsson L. Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(43): 9954-9960.
- [101] Price D J, Brooks C L, 3rd. A modified TIP3P water potential for simulation with Ewald summation [J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(20): 10096-10103.
- [102] Abascal J L, Sanz E, García Fernández R, et al. A potential model for the study of ices and amorphous water: TIP4P/Ice [J]. *J Chem Phys*, 2005, 122(23): 234511.

- [103] Abascal J L F, Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 [J]. The Journal of Chemical Physics, 2005, 123(23): 234505.
- [104] Rick S W. A reoptimization of the five-site water potential (TIP5P) for use with Ewald sums [J]. The Journal of Chemical Physics, 2004, 120(13): 6085-6093.
- [105] Lísal M, Kolafa J, Nezbeda I. An examination of the five-site potential (TIP5P) for water [J]. The Journal of Chemical Physics, 2002, 117(19): 8892-8897.
- [106] Huggins D J. Correlations in liquid water for the TIP3P-Ewald, TIP4P-2005, TIP5P-Ewald, and SWM4-NDP models [J]. The Journal of Chemical Physics, 2012, 136(6): 064518.
- [107] Jorgensen W L, Madura J D, Swenson C J. Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons [J]. J Am Chem Soc, 1984, 106(22): 6638-6646.
- [108] Goodbody S J, Watanabe K, MacGowan D, et al. Molecular simulation of methane and butane in silicalite [J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1991, 87(13): 1951-1958.
- [109] Nelson E. Derivation of the Schrodinger Equation from Newtonian Mechanics [J]. Physical Review, 1966, 150(4): 1079-1085.
- [110] Qin X, Lu J a, Lu H, et al. Coexistence of natural gas hydrate, free gas and water in the gas hydrate system in the Shenhu Area, South China Sea [J]. China Geology, 2020.
- [111] Wang X, Hutchinson D R, Wu S, et al. Elevated gas hydrate saturation within silt and silty clay sediments in the Shenhu area, South China Sea [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2011, 116(B5).
- [112] Priest J A, Best A I, Clayton C R I. A laboratory investigation into the seismic velocities of methane gas hydrate-bearing sand [J]. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2005, 110(B4).
- [113] Pan H, Hongbing L, Chen J, et al. Quantification of gas hydrate saturation and morphology based on a generalized effective medium model [J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 113: 104166.
- [114] Su M, Luo K, Fang Y, et al. Grain-size characteristics of fine-grained sediments and association with gas hydrate saturation in Shenhu Area, northern South China Sea [J]. Ore Geology Reviews, 2020: 103889.

- [115] Ye J-l, Qin X-w, Xie W-w, et al. The second natural gas hydrate production test in the South China Sea [J]. *China Geology*, 2020, 3: 197-209.
- [116] Hashimoto Y, Tobin H J, Knuth M. Velocity-porosity relationships for slope apron and accreted sediments in the Nankai Trough Seismogenic Zone Experiment, Integrated Ocean Drilling Program Expedition 315 Site C0001 [J]. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 2010, 11(12).
- [117] Abraham M J, Murtola T, Schulz R, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers [J]. 2015, 1: 19-25.
- [118] Pronk S, Páll S, Schulz R, et al. GROMACS 4.5: a high-throughput and highly parallel open source molecular simulation toolkit [J]. *Bioinformatics (Oxford, England)*, 2013, 29(7): 845-854.
- [119] Van Der Spoel D, Lindahl E, Hess B, et al. GROMACS: fast, flexible, and free [J]. *Journal of computational chemistry*, 2005, 26(16): 1701-1718.
- [120] Downs R T, Hall-Wallace M. The American Mineralogist crystal structure database [J]. *American Mineralogist*, 2003, 88(1): 247-250.
- [121] Hoover Wgjp, General physics. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions [J]. 1985, 31 3: 1695-1697.
- [122] Berendsen H J C, Postma Jpm, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81(8): 3684-3690.
- [123] DeFever R S, Sarupria S. Nucleation mechanism of clathrate hydrates of water-soluble guest molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, 147(20): 204503.
- [124] Francisca F, Yun T S, Ruppel C, et al. Geophysical and geotechnical properties of near-seafloor sediments in the northern Gulf of Mexico gas hydrate province [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2005, 237(3): 924-939.
- [125] Winters W J, Wilcox-Cline R W, Long P, et al. Comparison of the physical and geotechnical properties of gas-hydrate-bearing sediments from offshore India and other gas-hydrate-reservoir systems [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2014, 58: 139-167.
- [126] Zhou J, Wang X, Collett T S, et al. Characterization of a complex sand-rich gas hydrate reservoir system in the Indian marine continental margin with downhole log and seismic

- data [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2023, 155: 106370.
- [127] Chang J, Fan X, Jiang Z, et al. Differential impact of clay minerals and organic matter on pore structure and its fractal characteristics of marine and continental shales in China [J]. *Applied Clay Science*, 2022, 216: 106334.
- [128] Schweizer S A, Mueller C W, Höschen C, et al. The role of clay content and mineral surface area for soil organic carbon storage in an arable toposequence [J]. *Biogeochemistry*, 2021, 156(3): 401-420.
- [129] Fagel N. Chapter Four Clay Minerals, Deep Circulation and Climate [M]. *Developments in Marine Geology*, 2007: 139-184.
- [130] Ehrmann W U, Melles M, Kuhn G, et al. Significance of clay mineral assemblages in the Antarctic Ocean [J]. *Marine Geology*, 1992, 107(4): 249-273.
- [131] Uddin F. Clays, Nanoclays, and Montmorillonite Minerals [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2008, 39(12): 2804-2814.

攻读硕士学位期间取得的学术成果

（1）攻读硕士学位期间发表的学术论文

- [1] **Xiaoyan Lv**, Jun Zhang, Zili Wang, et al The effect of winter flounder antifreeze protein and its mutants on methane hydrate growth: A molecular dynamic simulation study[C],2024 6th International Conference on Biotechnology and Biomedicine (ICBB 2024)
- [2] 吕笑焱、王自力、钟杰，甲醇对天然气输运管道中水合物成核抑制机理的分子模拟研究[C]，第十一届国际分子模拟与人工智能应用学术会议

（2）攻读硕士学位期间参与的课题项目

- [1] 参与中国石油天然气股份有限公司重大科技项目——井筒内天然气水合物生长及抑制行为的分子模拟研究，项目编号：ZD2019-184-003，主要完成人.
- [2] 参与中国石油天然气股份有限公司重大科技项目——天然气水合物成藏数值/实验模拟方法及软件开发，项目编号：2021DJ4901，主要完成人.

致 谢

在这篇论文的最终章节落笔之际，我不禁感叹于这三年研究生生活的迅速逝去，其中经历的疫情似乎加速了时间的流逝。沉思间，过往的点点滴滴如电影般在我眼前闪过，让我深深感激那些在此过程中给予我帮助和鼓励的人。

源远流长，恩师如光。感谢我的导师张军老师，张老师的治学严谨、知识渊博、处事谦逊，以及对工作的高度负责态度，不仅在学术上给予了我宝贵的指导，更在人生的道路上为我树立了榜样。在科研工作中，自始至终把控我的科研大方向，并从日常培养使我思想拔高，学会看问题抓大放小。

如星辰指引，师恩似海深。感谢钟杰老师和王晓老师，老师们与我定期交流，并且耐心指导我，为我的研究提供了明确的规划和方向，使我能够更高效地推进我的工作，并在论文撰写和修订过程中给予了耐心和精确的指导。感谢燕友果老师和李振老师在科研上的支持与指导，以及课题组提供的优越科研环境，都极大地丰富了我的研究经验，提升了我的科研能力。

春晖寸草，难以回报。感谢我的父母，感谢你们见证了我二十多年的成长，给予了我无私的爱与支持，教会了我如何正直做人和善良待人。在我面对压力时，你们总是我的坚强后盾，为我提供安慰和解答。因为有了你们，我才能心无旁骛地投入到学业中。

愿岁并谢，与友长兮。感谢我的男朋友郑洋，你的支持与鼓励是我前行的不竭动力。感谢我的闺蜜王亚杰，我迷茫的时候指导我，松懈的时候安慰我，感谢她对我无微不至的关心，迁就我的任性。感谢我的万能搭子王璐、李娇一直陪在我身边，我们相互鼓励，相互帮助，一起探讨科研遇到问题，作图技巧，一起去探究生活中的美好。感谢我的师兄王自力，一直带我在科研的道路上前行，解答各种问题，提高我的科研技术问题。感谢我的探讨搭子李力文、郭牧之和殷琪，在我科研遇到问题时，为我提出中肯的建议。感谢课题组师兄、师姐、同窗、师弟、师妹们对我的帮助。感谢你们与我并肩作战，陪我成长。

往昔之路，勇敢踏足，岁月之河，悠然回首。最后感谢曾经坚定努力、未曾放弃的自己，希望自己依旧保持热爱，砥砺前行。面对未来，一片未知的旅程，愿我仍怀炽热之情，坚守初心，锐意进取，勇往直前。